

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**

**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo do Efeito da Adição de Gás Condensado Sobre o  
Ponto de Fluidez e a Viscosidade de Petróleos Pesados**

**João Felipe Pereira Bassane**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2015**

João Felipe Pereira Bassane

## **Estudo do Efeito da Adição de Gás Condensado Sobre o Ponto de Fluidez e a Viscosidade de Petróleos Pesados**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Lacerda Junior

**Vitória  
2015**

# **Estudo do Efeito da Adição de Gás Condensado Sobre o Ponto de Fluidez e a Viscosidade de Petróleos Pesados**

**João Felipe Pereira Bassane**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado (a) em 19/03/2015 por:

---

**Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior (DQUI-UFES-ES)**  
Orientador (a)

---

**Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro (DQUI-UFES-ES)**

---

**Prof. Dr. Wanderson Romão (IFES/UFES-ES)**

---

**Prof. Dr. João Francisco Cajaiba da Silva (IQ-UFRJ-RJ)**

**Universidade Federal do Espírito Santo**  
Vitória, Março de 2015

“Tudo posso naquele que me fortalece”

Filipenses 4:13

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ser único em minha vida e por ser quem me concedeu toda a sabedoria e capacidade para realização deste trabalho. A Ele seja toda a glória.

À minha amada esposa Priscila Bassane por ser minha amiga, ajudadora e motivadora durante toda esta etapa da minha vida.

Aos meus amados pais João Carlos e Maricélia Bassane por terem, desde sempre, investido na minha educação e me ensinado princípios que me trouxeram até onde cheguei.

Aos meus familiares e amigos por toda atenção, carinho e por terem contribuído de alguma forma para a realização desta obra.

Ao meu orientador Professor Dr. Valdemar Lacerda Júnior pela orientação e auxílio que foram essenciais para o planejamento e execução deste trabalho.

À amiga Cristina Sad por todo suporte, atenção, motivação, ensinamentos e por sempre estar disponível para me ajudar. Muito Obrigado!

À equipe do Laboratório de Caracterização/LABPETRO: Mayara, Francine, Fernanda, Nathalia, Claudia, Fabrício Tozzi. Obrigado por terem sido amigos essenciais e por terem me ajudado tanto em cada etapa deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho foi estudado o comportamento de quatro óleos pesados, com densidade API variando de 13,7 a 21,6, frente à adição de gás condensado, com o objetivo de se obter informações relevantes para o processo de escoamento destes óleos. Assim, foi analisado o comportamento da densidade à 20 °C, pontos de fluidez máximo e mínimo, e viscosidade dinâmica à 50 °C dos óleos contendo diferentes concentrações de gás condensado. Também foi analisado o efeito da variação da temperatura sobre a viscosidade dos óleos crus, e, adicionalmente, após o estudo do efeito do gás condensado sobre os óleos, foi avaliado o comportamento da viscosidade dinâmica dos mesmos com a adição de diferentes solventes orgânicos (querosene, aguarrás e tolueno). Os resultados obtidos indicaram que o gás condensado foi eficiente para a redução da densidade, dos pontos de fluidez máximo e mínimo e da viscosidade dos quatro óleos analisados. O óleo A apresentou uma taxa de decaimento da densidade mais baixa do que os outros óleos e foi o que apresentou o comportamento mais próximo de mistura ideal. A amostra de óleo mais pesada (óleo D) foi a que apresentou as maiores variações nos valores dos pontos de fluidez máximo e mínimo com a adição de condensado, chegando a reduzir um total de 19 °C no ponto de fluidez máximo e um total de 21 °C no ponto de fluidez mínimo com a adição de apenas 10,7% v/v de gás condensado. Nos resultados obtidos nas análises da viscosidade dinâmica observou-se que a grande maioria das misturas preparadas apresentou um comportamento de fluido newtoniano. Todas as amostras apresentaram uma notável diminuição da sua viscosidade, chegando a atingir valores percentuais de redução de viscosidade que variaram entre 75 e 91%, na concentração de 14% v/v de gás condensado. A partir desta concentração a viscosidade continua a decair, porém de forma mais atenuada, e o uso do condensado acima desta concentração pode significar gastos desnecessários com o solvente com a finalidade de se reduzir a viscosidade de óleos pesados. O óleo D foi o que apresentou os maiores percentuais de redução da viscosidade enquanto o óleo B foi o que apresentou os mais baixos valores. Comparando o gás condensado aos outros três solventes orgânicos testados, o condensado apresentou um comportamento bem semelhante ao tolueno quando analisadas as suas capacidades de redução da viscosidade dos óleos estudados.

**Palavras-chave:** Petróleo. Óleos pesados. Gás condensado. Viscosidade. Ponto de fluidez.

## ABSTRACT

In this work it was studied the behavior of four heavy oils with API densities varying from 13.7 to 21.6, under the effect of gas condensate addition, with the objective of obtaining relevant information about these oils flowing process. So, it was analyzed the behavior of density at 20 °C, maximum and minimum pour points, and dynamic viscosity at 50 °C of oils containing different concentrations of gas condensate. It was also analyzed the effect of the temperature variation over the viscosities of the crude oils and additionally, after the study of the gas condensate effect over the oils, it was evaluated the behavior of the dynamic viscosities of them with the addition of different organic solvents (kerosene, turpentine and toluene). The results indicated that gas condensate was efficient to reduce the density, the maximum and minimum pour points and the viscosity of the four heavy oils analyzed. Oil A presented a decaying rate lower than the other oils and it was the one which presented the nearest behavior of ideal mixture. The heaviest oil sample (oil D) was the one which presented the highest variations in the maximum and minimum pour points values with the condensate addition, reaching a total reducing of 19 °C in the maximum pour point and the total of 21 °C in the minimum pour point with the addition of only 10,7% v/v of gas condensate. In the results obtained by the dynamic viscosity analysis it was observed the great majority of the prepared mixtures presented a Newtonian fluid behavior. All samples presented a notable decrease on their viscosities, reaching percent values which varied between 75 and 91%, in the concentration of 14% v/v of gas condensate. From this concentration the viscosity kept reducing but in a more attenuated way, and the condensate use over this concentration may mean unnecessary costs with the solvent with the objective of reducing the heavy oils viscosity. Oil D was the one which presented the highest values of viscosity reduction while oil B presented the lowest values. Comparing gas condensate with the other three organic solvents tested, condensate presented a very similar behavior to toluene when analyzed their viscosity reduction capacities of the studied oils.

**Keyword:** Petroleum. Heavy oils. Gas condensate. Viscosity. Pour point.

## 1 INTRODUÇÃO

Com a combinação entre a crescente demanda mundial por energia e a diminuição das reservas de óleos convencionais, os óleos pesados e extrapesados têm apresentado um papel importante como fontes de hidrocarbonetos para o futuro.<sup>1</sup> Estes óleos representam pelo menos metade dos recursos recuperáveis de óleo no mundo, e especialistas apontam que até 2025 os óleos pesados serão a principal fonte energética mundial. Até lá, as empresas deverão investir mais em tecnologias que possibilitem explorar, produzir, transportar, escoar e refinar esses óleos.<sup>2</sup>

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) classifica o petróleo segundo a sua densidade, de acordo com a densidade API do mesmo. Assim, é considerado óleo pesado quando possui densidade API menor que 22 e extrapesados quando for menor que 10.<sup>3</sup>

Apesar da existência de grandes reservas de óleo pesado e extrapesados ao redor do mundo, sua alta viscosidade e complexidade da sua composição restringe a sua utilização, tornando difícil e dispendiosa as etapas de produção, transporte e refino.<sup>2,4</sup> Só no Brasil, aproximadamente 30% das reservas provadas de petróleo são de óleo pesado de elevada viscosidade (100 a 10000 vezes a viscosidade da água nas condições de superfície).<sup>5</sup>

Os responsáveis pelo setor de “garantia de escoamento” buscam estudar, prever e corrigir as dificuldades que podem ser encontradas ao longo da cadeia de exploração e processamento dos óleos. Investimentos em melhorias nesta área são de grande importância para a manutenção do processo de exploração do petróleo, de modo a evitar perdas e paradas de produção que acabam onerando o processo como um todo. Durante muitos anos o ponto de fluidez foi utilizado como parâmetro para se antever os problemas de movimentação de petróleos.<sup>6</sup> O ponto de fluidez é definido como a temperatura mais baixa na qual o petróleo escoa sob a ação da gravidade.<sup>7</sup> Neste ponto, as propriedades reológicas do petróleo mudam drasticamente, passando a comportar-se como substância semissólida. Esta mudança de comportamento está associada à formação e ao crescimento de cristais



de parafina no seio do petróleo.<sup>6</sup> O bombeamento de óleos pesados apresenta, ainda, problemas como a instabilidade dos asfaltenos, precipitação de parafinas e alta viscosidade que causam um escoamento multifásico, entupimento de tubulações, altas quedas de pressão e paradas de produção.<sup>2</sup> Além disso, a alta viscosidade e as emulsões presentes nos óleos pesados contribuem para o aumento dos custos inerentes ao seu transporte através de tubulações.<sup>8</sup>

Diante destas dificuldades, tem-se estimulado o investimento em pesquisas que visam desenvolver métodos capazes de reduzir a viscosidade para melhorar a mobilidade do óleo em reservatórios e sua transportabilidade através de tubulações. Na prática, alguns dos métodos empregados para a redução da viscosidade são: aquecimento, emulsificação através de uma solução aquosa surfactante e diluição com solventes mais leves.<sup>4</sup> Outra abordagem visa a utilização de produtos que são conhecidos como redutores do ponto de fluidez do petróleo. Na prática, quanto menor for o ponto de fluidez do petróleo, menor a chance de problemas como entupimentos e interrupções do escoamento do petróleo. No mercado existem diversos tipos destes produtos, e os mais comuns se classificam em três categorias:

- Solventes que modificam o equilíbrio termodinâmico do petróleo;
- Agentes dispersantes que mantêm os cristais de parafina em suspensão;
- Modificadores de cristais de parafina, que modificam a morfologia dos cristais gerados e a consequência é a redução da viscosidade do petróleo.<sup>6</sup>

Entre os métodos apresentados, a diluição é um dos mais antigos e preferidos para a redução da viscosidade de óleos pesados, sendo empregada desde meados de 1930. A diluição consiste na adição de hidrocarbonetos líquidos leves ao óleo pesado, tipicamente condensados provenientes da produção do gás natural; mas óleos crus leves também são utilizados. Esta é uma opção eficaz para reduzir a viscosidade do óleo e facilitar sua mobilidade nas tubulações, uma vez que uma proporção de 20 a 30% de solvente é frequentemente suficiente para evitar altas quedas de pressão ou a necessidade de se empregar altas temperaturas.<sup>2</sup>

O gás condensado é uma fase fluida única nas condições originais do reservatório. Sua composição consiste predominantemente em metano (C1) e outros hidrocarbonetos de cadeias pequenas, mas também contém hidrocarbonetos de

cadeias longas, denominados “*Heavy ends*”.<sup>9</sup> A adição de gás condensado pode ser usada para alcançar uma redução adicional da viscosidade do petróleo, sendo possível a sua recuperação a jusante da cadeia de transporte.<sup>4,6</sup>

Portanto, um estudo que viabilize maiores informações sobre o comportamento da viscosidade e do ponto de fluidez de óleos pesados ao serem misturados com diferentes concentrações de gás condensado é de grande utilidade, não apenas acadêmica, mas também do ponto de vista industrial, fornecendo maiores informações sobre condições de operação relacionadas à adição deste solvente a esses óleos.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

Estudar o efeito da adição de gás condensado sobre o ponto de fluidez e a viscosidade dinâmica de petróleos pesados.

### **2.2 Objetivos específicos**

- Determinar a composição das amostras de óleos pesados selecionadas para o estudo e do gás condensado através de análise elementar;
- Determinar as propriedades (densidade, ponto de fluidez e viscosidade), das amostras de petróleo, antes e após a adição de gás condensado;
- Avaliar o comportamento do ponto de fluidez dos petróleos com a adição de diferentes concentrações de gás condensado;
- Avaliar o comportamento da viscosidade dinâmica dos petróleos com a adição de diferentes concentrações de gás condensado;
- Avaliar o comportamento do ponto de fluidez e viscosidade das mesmas amostras de óleo frente à adição de diferentes solventes orgânicos e comparar os resultados com os resultados obtidos na adição de gás condensado.

## 3 REVISÃO DA LITERATURA

### 3.1 O Petróleo

Desde muito tempo são encontrados relatos sobre a utilização de petróleo pela humanidade. Ainda que não se soubesse informações sobre características de composição e propriedades físico-químicas do petróleo, algumas de suas aplicações práticas eram de grande valia para a sociedade. Histórias de povos antigos como a Babilônia, os egípcios, gregos, romanos, incas e maias contêm relatos sobre a utilização do petróleo para fins como assentamento de tijolos com asfalto, calafetação de embarcações com betume, pavimentação de estradas e também para fins bélicos. Este petróleo era obtido de exsudações naturais (processo de migração do petróleo, que pode ocorrer para algum poço, calha, ou até mesmo para a superfície) encontradas em todos os continentes<sup>10</sup>. Apesar da utilização do petróleo advir de tempos remotos, o primeiro poço perfurado com a intenção de exploração do petróleo foi em 1859 pelo coronel Edwin Drake, na Pensilvânia (EUA)<sup>11</sup>. Desde então, o petróleo e seus derivados vêm sendo explorados em escala industrial e representa papel fundamental para o avanço da ciência e da tecnologia até os dias atuais.

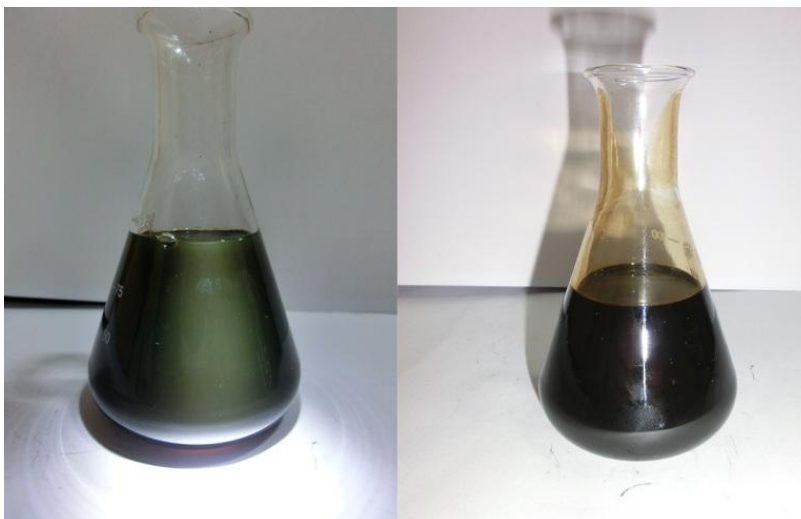
O petróleo é uma mistura complexa que consiste de mais de 200 compostos orgânicos diferentes, em sua maioria compostos hidrocarbônicos<sup>11</sup>, e pode ser definido, de acordo com a definição formal da *American Society for Testing and Materials* (ASTM D4175), como uma mistura de hidrocarbonetos de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, e que pode conter compostos de oxigênio, nitrogênio, enxofre, metais e outros elementos<sup>12</sup>. As características do petróleo variam de acordo com o reservatório de onde o mesmo está sendo explorado e, portanto, petróleos de reservatórios diferentes apresentam características diferentes. A análise elementar de um óleo cru típico pode ser vista na tabela 1.

Quanto à aparência, o petróleo também pode se apresentar de diferentes formas: alguns são bem pretos, densos e viscosos, enquanto outros podem se apresentar de tons castanhos e até mesmo azulados, baixas densidade e viscosidade. As figuras 1

e 2 ilustram diferentes tipos de petróleos. Na figura 1 pode-se observar um petróleo esverdeado e um petróleo castanho escuro, enquanto na figura 2 observa-se um petróleo preto com alta densidade e viscosidade.

**Tabela 1.** Análise elementar de um óleo cru típico (% em massa)<sup>10</sup>.

| Elemento   | Composição percentual |
|------------|-----------------------|
| Hidrogênio | 11-14%                |
| Carbono    | 83-87%                |
| Enxofre    | 0,06-8%               |
| Nitrogênio | 0,11-1,7%             |
| Oxigênio   | 0,1-2%                |
| Metais     | até 0,3%              |



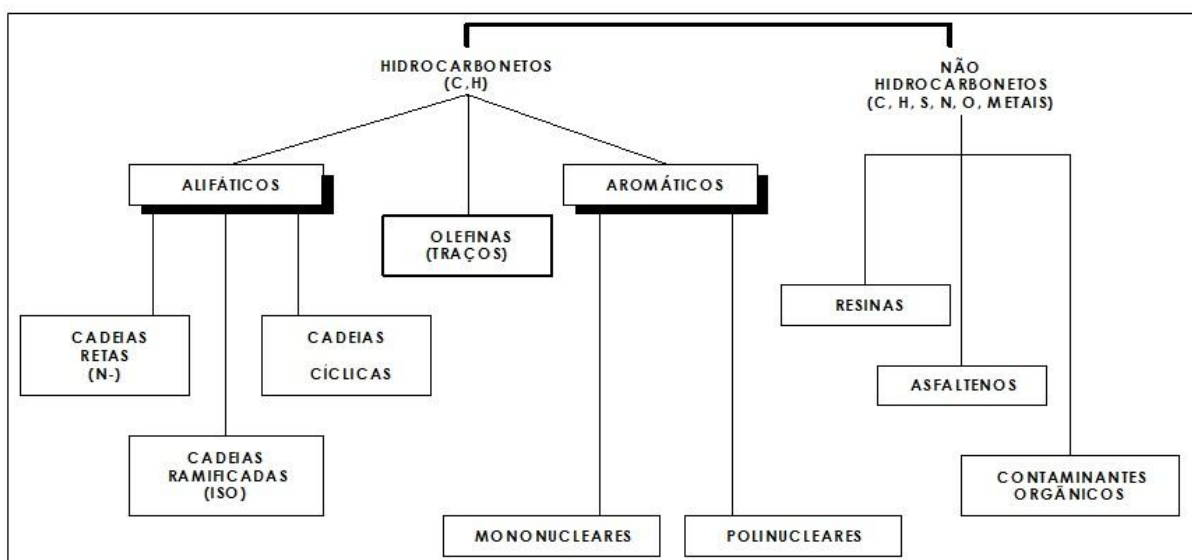
**Figura 1.** Exemplos de petróleos com diferentes colorações<sup>13</sup>.



**Figura 2.** Amostra de óleo pesado, viscoso e com coloração bem escura<sup>14</sup>.

### 3.1.1 Composição química do petróleo

Outros elementos como oxigênio, nitrogênio, enxofre e alguns metais compõem o petróleo e apresentam-se em forma de compostos orgânicos, complexos orgânico-metálicos, sais de ácidos inorgânicos e até mesmo na forma inorgânica, como o ácido sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ) e o enxofre elementar<sup>15,16</sup>. Portanto, os compostos presentes no petróleo podem ser divididos em duas grandes classes: hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos, conforme o diagrama da figura 3.



**Figura 3.** Fluxograma contendo os diferentes compostos presentes no petróleo<sup>16</sup>.

#### 3.1.1.1 Os hidrocarbonetos presentes no petróleo

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo são dos seguintes tipos:<sup>10,16</sup>

- a) Hidrocarbonetos parafínicos normais – São os alcanos de fórmula geral  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ , com cadeias que variam de 1 até mais de 20 carbonos;
- b) Hidrocarbonetos parafínicos ramificados – São também denominados isoparafinas ou isoalcanos, e são constituídos por cadeias de alcanos com ramificações em um ou mais átomos de carbonos. Alguns exemplos são: isobutano, isopentano, 3-metil pentano, etc.

c) Hidrocarbonetos parafínicos cíclicos – São cicloalcanos que podem apresentar radicais parafínicos normais ou ramificados ligados ao anel ou a outro hidrocarboneto cíclico. Na indústria do petróleo são conhecidos como naftênicos devido a sua ocorrência majoritária na fração do petróleo denominada nafta. Ciclobutano, ciclopentano e ciclohexano são alguns exemplos de hidrocarbonetos naftênicos presentes no petróleo<sup>10,16</sup>.

d) Hidrocarbonetos insaturados – Os mais comumente encontrados no petróleo são os alcenos, porém alguns alcinos também podem ser encontrados. Alguns exemplos são: eteno, propeno e etino (acetileno)<sup>10</sup>.

e) Hidrocarbonetos aromáticos – O aromático mais simples presente no petróleo é o benzeno e, também, podem ocorrer a presença de aromáticos formado por mais de um anel benzênico, que podem estar isolados, conjugados ou condensados, e compostos mistos. Benzeno, tolueno e naftaleno são alguns exemplos de aromáticos presentes no óleo<sup>10,16</sup>.

### **3.1.1.2 Não hidrocarbonetos presentes no petróleo**

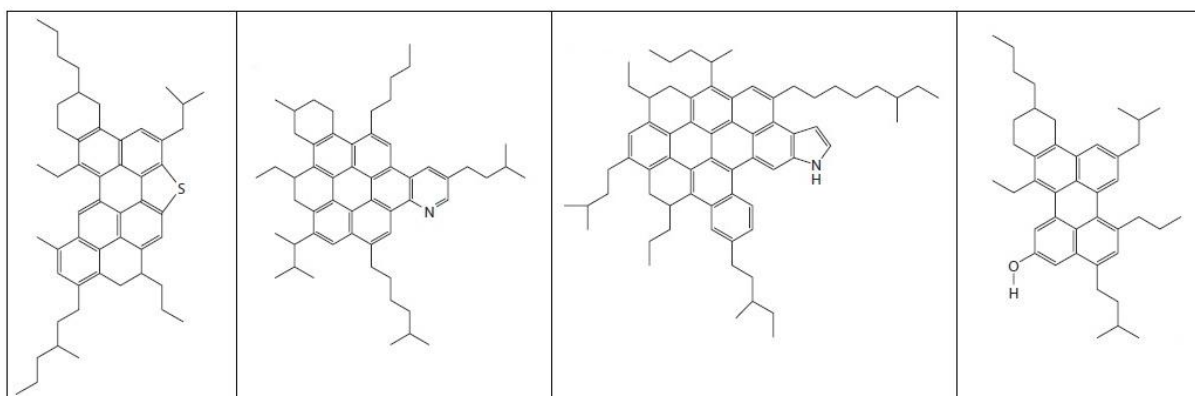
Os não hidrocarbonetos presentes no petróleo são considerados impurezas (ou contaminantes) por apresentarem efeitos indesejáveis nos derivados do petróleo<sup>16</sup>. Estes compostos aparecem de forma mais abundante nas frações mais pesadas e podem se apresentar das seguintes formas:

a) Compostos sulfurados – O enxofre ocorre no petróleo nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar. De forma geral, quanto maior a densidade do petróleo, maior será o seu teor de enxofre<sup>10,16</sup>.

b) Compostos nitrogenados – Estes compostos apresentam-se no petróleo, quase que em sua totalidade, na forma orgânica. Podem ser encontrados como piridina, quinolinas, pirróis, indóis e carbazóis<sup>16</sup>.

c) Compostos oxigenados – Estes compostos são responsáveis pela acidez, coloração, odor, formação de gomas e corrosividade das frações do petróleo. Ocorrem no petróleo como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos<sup>10</sup>.

d) Resinas e asfaltenos – A fração de asfaltenos é a fração mais complexa e de maior peso molecular presente no petróleo<sup>7</sup>. Os asfaltenos são constituídos principalmente por anéis aromáticos policondensados, cadeias laterais alifáticas, com a presença de heteroátomos, como nitrogênio, oxigênio e enxofre, e metais como vanádio e níquel, que podem estar presentes em pequenas quantidades. A figura 4 contém alguns exemplos de estruturas asfaltênicas. Durante o refino do petróleo os asfaltenos não são destiláveis e permanecem no resíduo<sup>17</sup>.



**Figura 4.** Arquiteturas moleculares típicas de asfaltenos<sup>18</sup>.

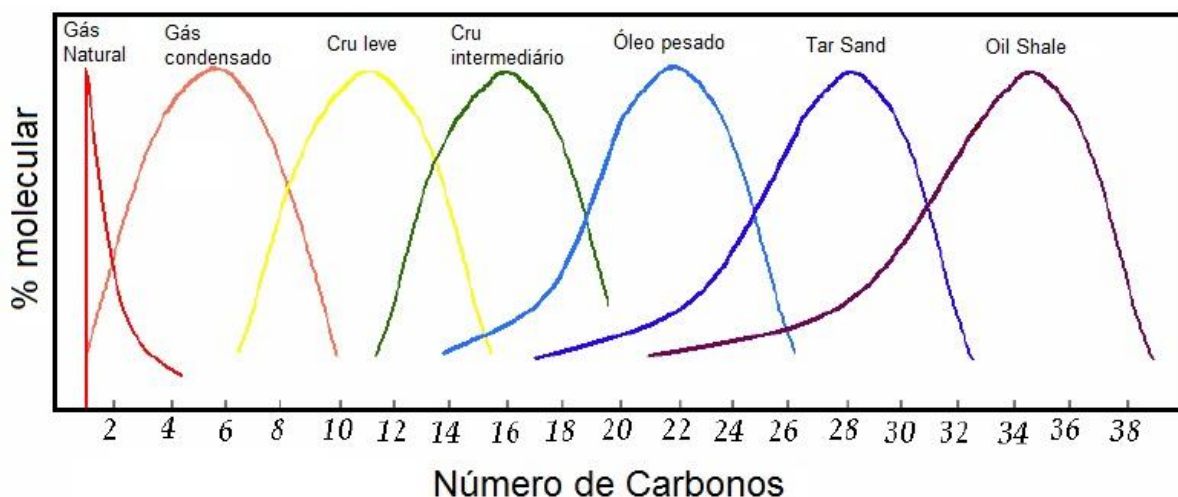
As resinas, assim como os asfaltenos, ocorrem no petróleo como estruturas complexas policíclicas aromáticas ou nafteno-aromáticas, contendo átomos de S, N, O e metais. As resinas diferem dos asfaltenos por apresentarem núcleos aromáticos de menor tamanho e número, menor massa e tamanho molecular, e menor relação carbono/hidrogênio (C/O)<sup>16</sup>.

### 3.1.2 Classificação dos fluidos do petróleo

Segundo MANSOORI (2007), existem sete fluidos de petróleo encontrados na natureza. Na sua ordem de fluidez, eles são classificados como: gás natural, gás



condensado, óleo cru leve, óleo cru intermediário, óleo pesado, *tar sands* e *oil shale*. Esta classificação é feita com base no percentual molecular dos tamanhos das cadeias dos hidrocarbonetos mais abundantes em cada tipo de fluido, o que pode ser verificado na figura 5.<sup>19</sup>



**Figura 5.** Classificação dos fluidos do petróleo segundo MANSOORI<sup>19</sup>.

O foco do presente estudo está nos fluidos conhecidos como gás condensado, que será tratado mais adiante, e nos óleos pesados. Os óleos pesados recebem este nome devido a sua alta densidade se comparados a outros petróleos convencionais. Uma forma muito utilizada para a classificação de petróleos é quanto a sua densidade (ou gravidade específica) medida a 15 °C e à pressão atmosférica. Esta densidade pode ser reportada em termos de suas dimensões (massa/volume) ou, também, em termos de uma escala estabelecida pelo *American Petroleum Institute* conhecida como densidade (ou gravidade) API (°API) que é obtida através da equação (1).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d(15,6^{\circ}C)} - 131,5 \quad (1)$$

Aqui, d é a densidade relativa do óleo em relação à massa específica da água a 15,6 °C (60 °F). Pela equação é possível perceber que quanto maior for a densidade do petróleo menor será o seu valor da sua densidade API; ou seja, quanto mais denso o petróleo, menor o valor de sua densidade API. Existem divergências quanto as faixas de classificação dos petróleos quanto à sua densidade. Os valores de

densidade API definidos pelo setor de abastecimento da Petrobras para classificação dos petróleos são mostrados na tabela 2<sup>20</sup>, onde se verifica que os petróleos pesados e extrapesados se enquadram dentro da faixa de 15 a 19 °API. Porém, de acordo com conferência mundial de óleos pesados, os óleos pesados são aqueles que possuem gravidade API abaixo de 22,3<sup>21</sup>.

**Tabela 2.** Classificação do petróleo de acordo com a sua densidade<sup>20</sup>.

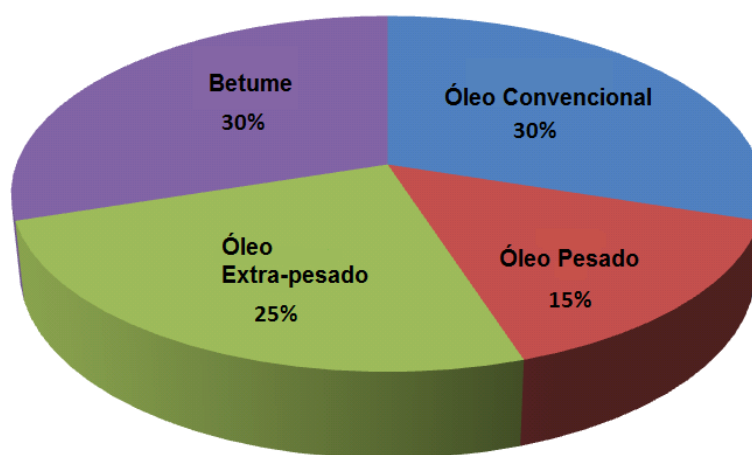
| Petróleo     | °API        | Densidade 20/40 °C |
|--------------|-------------|--------------------|
| Extra-Leve   | > 40,0      | < 0, 821           |
| Leve         | 40,0 – 33,0 | 0, 821 – 0, 857    |
| Médio        | 33,0 – 27,0 | 0, 857 – 0, 889    |
| Pesado       | 27,0 – 19,0 | 0, 889 – 0, 937    |
| Extra-Pesado | 19,0 – 15,0 | 0, 937 – 0, 962    |
| Asfáltico    | < 15,0      | > 0, 962           |

### 3.1.3. Petróleos pesados

O avanço da economia mundial, principalmente de países em desenvolvimento como China e Índia, tem alavancado o aumento do consumo de recursos provenientes do óleo cru<sup>22</sup>. Devido ao crescimento da demanda mundial por óleo e a escassez das reservas de óleos convencionais (óleos médios e leves), as atenções têm se voltado para as grandes reservas de óleos pesados devido aos seus grandes volumes e sua ampla distribuição ao redor do mundo<sup>23,24,25</sup>. Os óleos pesados, junto com os extrapesados, totalizam cerca de 40% do total das reservas de óleo no mundo (figura 6). Pesquisas realizadas pelo Conselho de Pesquisa de Alberta (Canadá) apontam que Canadá, Venezuela e América do Sul possuem cerca de 90% das reservas de óleos pesados conhecidas no globo<sup>26</sup>. No Brasil, aproximadamente 30% das reservas de petróleos provadas são de óleos pesados – em sua maior parte proveniente de campos marítimos localizados em águas profundas – fazendo com que grande atenção e importância sejam dadas a esta classe de óleo<sup>5,27</sup>.

Do ponto de vista da sua composição química, os óleos pesados contêm maiores proporções de componentes com alto ponto de ebulição, mais aromáticos, e

heteroátomos de N, O, S e metais<sup>7</sup>. Hoje em dia, o grande desafio da indústria do refino de petróleo está em refinar grandes quantidades de óleos crus pesados e transformá-los em conjuntos específicos de produtos refinados para atender a demanda do mercado. Isto significa que as misturas de óleos crus precisam ser convertidas de frações pesadas em produtos destiláveis leves através de múltiplas etapas complexas de refino<sup>28</sup>.



**Figura 6.** Distribuição das reservas de óleos mundiais<sup>29</sup>.

Apesar da grande disponibilidade de reservas de óleos pesados, desafios inerentes a sua produção e transporte fazem com que este processo seja desafiador (por apresentar uma maior dificuldade do ponto de vista técnico) e seja também mais dispendioso<sup>2,23,30</sup>. Estes óleos são densos e viscosos e geralmente apresentam grandes quantidades de asfaltenos e resinas, que são em grande parte responsáveis por suas peculiaridades<sup>31,32</sup>. Entre os diferentes fatores importantes para compreender a alta viscosidade e a alta densidade dos óleos pesados, pode-se citar a quantidade e a polaridade de asfaltenos e as suas interações com as resinas presentes no óleo<sup>2,4</sup>. As moléculas de asfaltenos nos óleos pesados podem se associar em estruturas supermoleculares por meio de ligações de hidrogênio e interações coordenadas. Esta forte tendência de associação dos asfaltenos faz com que os óleos pesados sempre apresentem um comportamento coloidal complicado, onde os asfaltenos se associam em partículas coloidais e as resinas agem como dispersantes das partículas de asfaltenos. Esta associação dos asfaltenos frequentemente é responsável por deixar o óleo pesado muito viscoso, o que dificulta a sua exploração e produção<sup>22,33</sup>.

O transporte de óleo cru por meio de tubulações é o modo mais conveniente e econômico para transportar o petróleo e seus produtos. Porém, a alta viscosidade dos óleos pesados, que comumente varia de 1000 a mais de 100000 mPa·s, faz com que o transporte convencional por tubulações não seja viável para o transporte destes óleos do reservatório até a refinaria – uma vez que a viscosidade desejada para o bombeamento gira em torno de 200 a 400 mPa·s. Assim, torna-se necessário o uso de métodos alternativos que viabilizem o transporte através de tubulações<sup>26,34</sup>.

Outras dificuldades na exploração e produção de óleos pesados, devido a peculiaridades na sua composição química, são: presença de alguns compostos poli aromáticos que são tóxicos e carcinogênicos; alto teor de enxofre e metais pesados que causam impactos ambientais e grandes problemas no refino devido à corrosão e envenenamento de catalisadores; e a presença de asfaltenos, o que, além de elevar a viscosidade dos óleos, causa problemas devido a sua tendência de floculação e precipitação<sup>28</sup>.

### **3.2. Transporte de petróleos pesados**

Como já discutido anteriormente, o transporte de óleos pesados é uma tarefa desafiadora e nem um pouco trivial, que necessita de ferramentas e processos específicos para o alcance do seu objetivo – que é levar o petróleo desde o poço até a refinaria, passando por uma série de etapas de processamento.

Existem várias maneiras de se transportar o óleo cru. Entre elas, podemos destacar: tubulações, caminhões tanque, vagões tanque, barcaças e navios tanque (petroleiros). A determinação de qual método será utilizado depende de fatores tais como a distância ao longo da qual o petróleo deve ser transportado, o tipo do petróleo cru (fatores como densidade, viscosidade, ponto de fluidez, etc.) e custo do processo como um todo. Por exemplo, o transporte através de tubulação é bastante econômico e pode ser usado para cobrir transportes de longa distância, porém apresentam limitações quanto ao destino e a rota para o mesmo. Já os navios petroleiros são úteis para o transporte de grandes volumes de óleo cru através de águas internacionais para conectar nações exportadoras e importadoras de petróleo.

Das alternativas mostradas anteriormente, o transporte por tubulações e por navios petroleiros são os mais utilizados por fornecerem um baixo custo para o transporte de grandes volumes de óleo através de longas distâncias<sup>35</sup>.

A alta viscosidade dos petróleos pesados ( $10^3$  a  $10^5$  cP) e sua baixa densidade conduzem a problemas nos transporte destes óleos, como escoamento multifásico, entupimento de tubulações, altas quedas de pressão e paradas de produção, o que é bastante prejudicial na produção do petróleo.<sup>2</sup>

Atualmente existem três abordagens gerais para o transporte de petróleo pesado e extrapesado: redução da viscosidade, minimização do arrasto do óleo durante o transporte e melhoramentos do óleo in-situ<sup>1</sup>. Para a redução da viscosidade podem ser utilizadas as seguintes técnicas: a) diluição através do uso de outras substâncias; b) formação de emulsão óleo-em-água; c) elevação da temperatura do óleo; d) depressão do ponto de fluidez<sup>2,36</sup>. A alternativa da diminuição do arrasto consiste na diminuição do atrito entre a tubulação e o óleo pesado através de adição de substâncias que reduzem o arrasto dentro da tubulação (aditivos redutores de arrasto) e/ou manipulando as características do escoamento. O melhoramento físico-químico dos óleos pesados produz um combustível sintético (também conhecido como óleo cru sintético) com maior densidade API, menor viscosidade e menor conteúdo de poluentes como o enxofre e o nitrogênio. A combinação de duas ou mais dessas abordagens deve ser usada para solucionar ou melhorar o transporte de óleos pesados e extrapesados através de tubulações.<sup>2,37,38</sup>

A partir de agora será focado a redução da viscosidade e do ponto de fluidez, que são as propriedades de maior interesse nesse trabalho.

### **3.2.1. Redução da viscosidade de óleos pesados**

Como já abordado anteriormente, a alta densidade e viscosidade dos óleos pesados são os fatores que mais contribuem para dificultar o processo de transporte destes óleos. Portanto, compreender os mecanismos empregados para a redução da viscosidade do óleo é primordial para garantir o bom funcionamento do processo de

transporte do mesmo. Destacam-se dois métodos empregados pela indústria do petróleo para a redução da viscosidade, que são a diluição e o aquecimento<sup>38,39</sup>.

#### **3.2.1.1. Diluição de óleos pesados**

A diluição é um dos métodos mais antigo (empregado desde 1930) e mais utilizado para a redução da viscosidade de óleos pesados. Consiste na adição de hidrocarbonetos mais leves ao óleo cru, tipicamente condensados, obtidos na produção do gás natural; porém, outros óleos crus mais leves também podem ser usados, formando misturas ou “*blends*” mais leves que o petróleo pesado original. Este método é uma opção viável e eficiente para reduzir a viscosidade do óleo e facilitar a sua mobilidade através das tubulações, uma vez que uma concentração de 20 a 30% de solvente é, normalmente, suficiente para evitar problemas como quedas de pressão e também a necessidade de se aquecer o petróleo a altas temperaturas a fim de viabilizar sua movimentação. A diluição do óleo cru também pode facilitar certas operações como a desidratação e a dessalinização. Essa tecnologia é a solução mais amplamente empregada onde condensados ou óleos crus leves estão abundantemente disponíveis para o transporte dos óleos pesados por tubulações. Porém, nesse caso pode ser necessário maiores investimentos em sistemas de bombas e tubulações devido ao aumento do volume de fluido a ser transportado e a necessidade de se separar o solvente em algum ponto, processá-lo e, por conseguinte, retorna-lo ao site de produção do óleo para reutilizá-lo no processo.<sup>4</sup>

O método da diluição apresenta alguns desafios, uma vez que qualquer mudança na composição do óleo pode afetar a taxa óleo/solvente requerida para o processo. Essa taxa consiste na quantidade de solvente que deve ser adicionada ao óleo de modo a proporcionar as características necessárias para o transporte do mesmo. Então, é importante predeterminar a taxa óleo/solvente uma vez que as regras de mistura simples não se aplicam diretamente ao mesmo e deve se atentar cuidadosamente a medidas confiáveis da viscosidade e compatibilidades do óleo cru e da mistura óleo/solvente. Na prática é observado que é usado mais solvente que o necessário para o objetivo de se alcançar as especificações de viscosidade e

densidade necessárias para o transporte por tubulações. Assim, um estudo detalhado do comportamento do óleo pesado com a adição do solvente fornece informações valiosas para uma melhor operação do processo e de modo a evitar gastos desnecessários com uso de solventes acima do especificado. Uma atenção especial também deve ser dada a estabilidade dos asfaltenos e das parafinas presentes na mistura, uma vez que apesar de se alcançar a redução da viscosidade por meio da adição de solventes ricos em alcanos leves (como o gás condensado, por exemplo), os asfaltenos presentes no óleo pesado podem ser segregados e coagulados, gerando precipitação e entupimento das tubulações<sup>4</sup>.

Do ponto de vista econômico, qualquer melhoria na eficiência da diluição é benéfico para o processo e reduziria a quantidade de solvente necessária para obter uma viscosidade aceitável que permita o transporte de grandes quantidades de óleos pesados. Esta é a razão pela qual pesquisas têm sido realizadas de forma a encontrar outros solventes mais eficientes do que os já utilizados.

#### **3.2.1.2. Aquecimento dos óleos pesados**

O aquecimento é o segundo método mais utilizado para o transporte de óleos pesados através de tubulações. Como já visto, o aumento da temperatura faz com que a viscosidade dos líquidos seja diminuída. Assim, o princípio consiste em aquecer o petróleo dentro do reservatório através de injeção de vapor de água, por exemplo, e conservar a elevada temperatura do óleo obtida na cabeça dos poços ao longo da tubulação<sup>2,22,40</sup>. O aquecimento externo dos óleos é sempre necessário devido às perdas de calor que ocorrem ao longo do processo. Então, o óleo deve ser reaquecido entre as estações de bombeamento, e as tubulações devem ser isoladas termicamente (normalmente as tubulações são enterradas a fim de minimizar a perda térmica) de modo a conservar a temperatura do óleo pesado e garantir o escoamento do mesmo pela redução da sua viscosidade<sup>2,41</sup>.

### 3.2.2. Redução do ponto de fluidez dos petróleos pesados

Uma outra alternativa para reduzir os problemas associadas ao escoamento de óleos pesados é a utilização de produtos que visam a redução do ponto de fluidez destes óleos. O ponto de fluidez é uma propriedade física do petróleo, que corresponde à menor temperatura abaixo da qual o óleo não flui sob a ação gravitacional, e as propriedades reológicas do petróleo mudam, drasticamente, passando a comportar-se como uma substância semi-sólida. Esta mudança de comportamento está associada à formação e ao crescimento dos cristais de parafina no seio do petróleo<sup>2,4,6</sup>.

No mercado existem diversos tipos de produtos redutores de ponto de fluidez. Os mais comuns podem ser classificados em três categorias distintas: a) os solventes que modificam o equilíbrio termodinâmico do petróleo, retardando assim a saída das parafinas de solução; b) os agentes dispersantes que procuram manter os cristais de parafinas em suspensão; c) os modificadores de cristais. Estes últimos, atuam como núcleos de cristalização para as parafinas, modificando assim a morfologia dos cristais gerados e, como consequência, ocorre a redução da viscosidade do petróleo<sup>6</sup>.

Na prática, são raros os cenários para a utilização de solventes como técnica de redução de ponto de fluidez de petróleos. Da mesma forma, a eficiência dos dispersantes ainda não foi, efetivamente, comprovada. Atualmente, os produtos mais empregados são aqueles que modificam a estrutura dos cristais, existindo uma vasta gama de compostos, dentre as quais destacam-se os etileno vinil acetato (EVA's) e seus derivados<sup>6</sup>.

### 3.3. Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade física que um fluido apresenta de resistir ao fluxo induzido pelo cisalhamento<sup>42</sup>. De maneira simples, a viscosidade pode ser compreendida como a resistência que um fluido (gás ou líquido) oferece durante o seu escoamento. Assim, expressões comuns do dia a dia, como dizer que um fluido



é mais viscoso ou menos viscoso que o outro, significa que quando comparados, os fluidos apresentam uma maior ou menor resistência durante o seu escoamento. Quando agitamos a água, por exemplo, percebe-se que o esforço realizado é menor do que quando agitamos a tinta, então, pode-se dizer que a tinta é mais viscosa que a água.

### 3.3.1 Tensão e taxa de cisalhamento

Para um sólido, as tensões são desenvolvidas quando um material é deformado ou cisalhado elasticamente; para um fluido, as tensões de cisalhamento aparecem devido ao escoamento viscoso. Deste modo, dizemos que os sólidos são elásticos e os fluidos são viscosos. Então, para um fluido em repouso não haverá tensão de cisalhamento<sup>43</sup>.

Do ponto de vista matemático, podemos descrever a viscosidade através da análise do comportamento de um fluido entre duas placas planas infinitas, conforme mostrado na Figura 7. A placa superior se move a velocidade constante ( $\delta u$ ) sob a influência de uma força constante ( $\delta F_x$ ). A tensão de cisalhamento ( $\tau_{yx}$ ) aplicada ao elemento fluido é dada pela equação 2.

$$\tau_{yx} = \lim_{\delta A_y \rightarrow 0} \frac{\delta F_x}{\delta A_y} = \frac{dF_x}{dA_y} \quad (2)$$

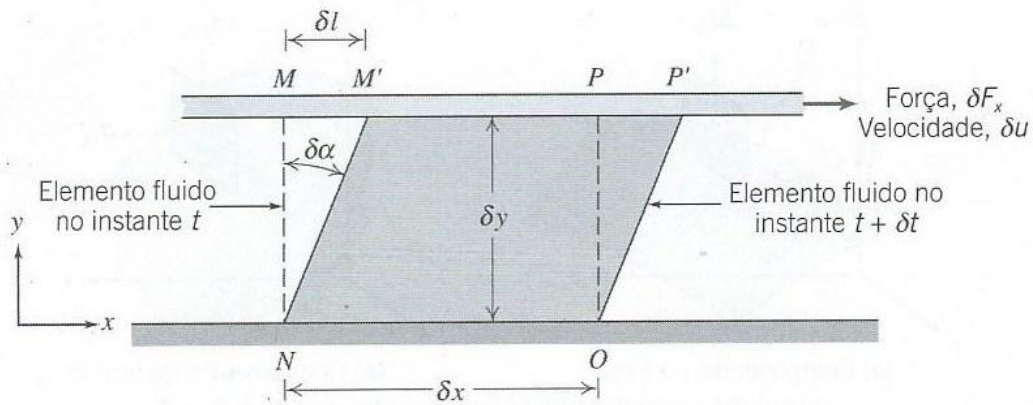
Onde  $\delta A$  é a área de contato do elemento fluido com a placa, e  $\delta F_x$  é a força aplicada pela placa àquele elemento. Durante o intervalo de tempo  $\delta t$ , o elemento fluido é deformado da posição MNOP para a posição M'NOP'. A taxa de deformação do fluido é dada pela equação 3.

$$\text{taxa de deformação} = \lim_{\delta t \rightarrow 0} \frac{\delta \alpha}{\delta t} = \frac{d\alpha}{dt} \quad (3)$$

A distância ( $\delta l$ ) entre os pontos M e M' é dada por  $\delta l = \delta u \delta t = \delta y \delta \alpha$ . Assim, tomando os limites de ambos os lados da igualdade obtemos a equação 4.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{du}{dy} \quad (4)$$

Dessa forma, o elemento fluido da figura 7, quando submetido à tensão de cisalhamento ( $\tau_{yx}$ ), experimenta uma taxa de deformação (taxa de cisalhamento) dada por  $du/dy$ <sup>43-46</sup>.



**Figura 7.** Deformação de um elemento fluido<sup>43</sup>.

### 3.3.2. Viscosidade dinâmica

A viscosidade dinâmica é uma propriedade física que descreve a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento. Isaac Newton foi o primeiro a expressar a lei básica da viscosimetria, descrevendo o comportamento de fluxo de um líquido ideal, conforme pode ser visto na equação 5<sup>42</sup>.

$$\tau_{yx} = \mu \frac{du}{dy} \quad (5)$$

Onde  $\mu$  é a viscosidade dinâmica (ou absoluta), cuja unidade, no SI, é dada por  $Pa \cdot s = \frac{N}{m^2} \cdot s$ , e, no sistema métrico absoluto é denominada poise ( $1 poise = 1 g/cm \cdot s$ )<sup>42</sup>.

Os fluidos nos quais a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação são denominados fluidos newtonianos, e a viscosidade é uma constante para estes fluidos. Já os fluidos cuja tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento são chamados fluidos não-newtonianos, e a viscosidade, portanto, varia de acordo com a tensão de cisalhamento aplicada ao fluido<sup>42-46</sup>.

Na mecânica dos fluidos, a razão entre a viscosidade absoluta ( $\mu$ ) e a massa específica ( $\rho$ ) surge com frequência e é denominada viscosidade cinemática ( $\nu$ ). No sistema métrico absoluto a unidade de  $\nu$  é o stoke ( $1 \text{ stoke} \equiv 1 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$ )<sup>43</sup>.

### 3.3.3. Parâmetros da viscosidade

A viscosidade pode depender de seis parâmetros independentes:  $\mu = f(S, T, P, du/dy, t, E)$

$S$  – Denota a natureza físico-química de uma substância, por exemplo: se o líquido é água, óleo, mel, polímero fundido, etc.

$T$  – Está relacionado à temperatura da substância. A viscosidade é fortemente influenciada por mudanças na temperatura. Como exemplo, a viscosidade de um óleo mineral sofre um decréscimo de 10% para um aumento de temperatura de apenas 1 °C.

$P$  – Influência da pressão sobre a viscosidade. A pressão comprime os fluidos, aumentando a resistência intermolecular e tende a aumentar a viscosidade do fluido. Por exemplo, a elevação da pressão na perfuração com lama, da pressão atmosférica ( $10^5 \text{ Pa}$ ) até  $10^8 \text{ Pa}$ , aumenta a viscosidade da lama em cerca de 30%.

$du/dy$  – A taxa de cisalhamento é um fator decisivo que influencia na viscosidade de muitos líquidos. O aumento da taxa de cisalhamento pode diminuir ou aumentar a viscosidade.

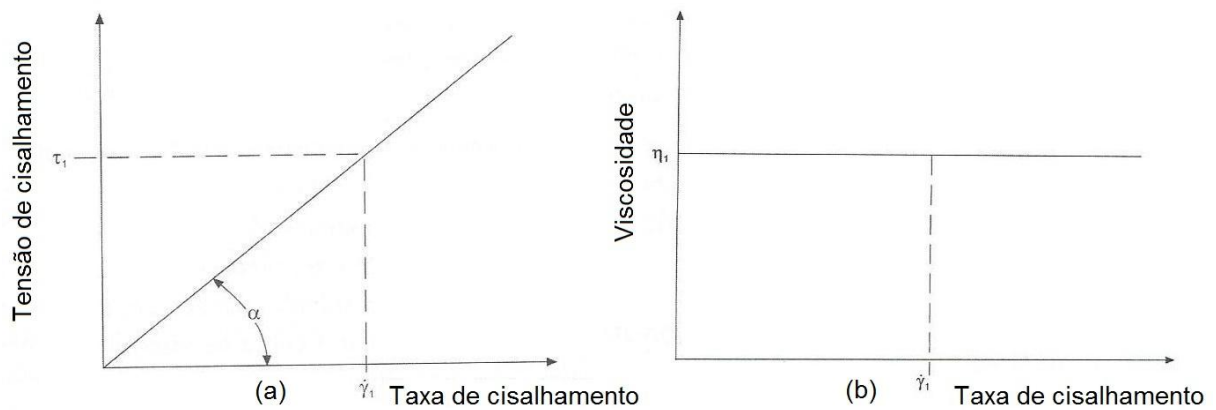
$t$  – Variável “tempo”, indica a dependência da viscosidade de algumas substâncias do histórico de cisalhamento; ou seja, do tempo ao qual uma substância foi submetida ao cisalhamento contínuo ou se foi mantida parada antes de ser analisada.

$E$  – Campo elétrico. Está relacionado com uma família de suspensões cujo comportamento de fluxo é fortemente influenciado pela magnitude de campo elétrico atuante. Essas suspensões são chamadas de fluidos eletroviscosos (EVF) ou fluidos eletroreológicos (ERF)<sup>42</sup>. Existem pesquisas relacionadas à aplicação de fortes campos elétricos com o objetivo de reduzir a viscosidade de óleos crus<sup>39,47</sup>.

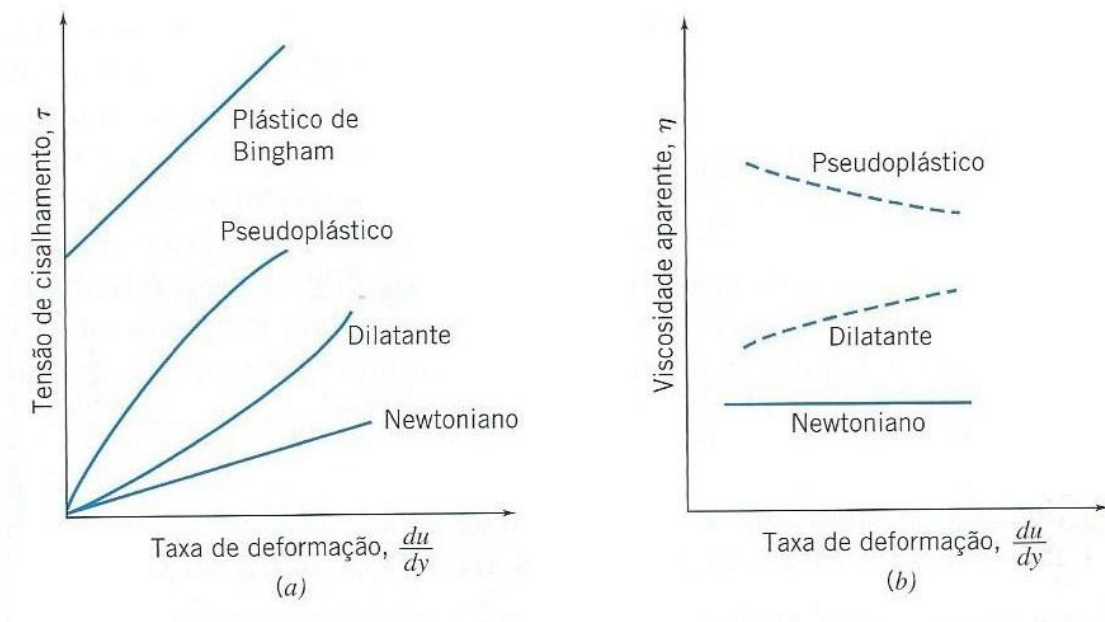
#### **3.3.4. Curvas de viscosidade e de fluxo para fluidos newtonianos e não-newtonianos**

A correlação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento que define o comportamento de fluxo de um líquido é mostrada graficamente em um diagrama de  $\tau$  na ordenada e  $du/dy$  na abscissa. Este diagrama é chamado de curva de fluxo. Outro diagrama muito comum é obtido ao se plotar  $\mu$  na ordenada e  $du/dy$  na abscissa. Este diagrama é denominado curva de viscosidade. As Figuras 8a e 8b representam, respectivamente, as curvas de fluxo e viscosidade para um fluido newtoniano, onde podemos observar a proporcionalidade direta entre tensão e taxa de cisalhamento e também que a viscosidade é constante para diferentes taxas de cisalhamento aplicadas<sup>42</sup>. Fluidos como água, ar e gasolina são newtonianos em condições normais<sup>43</sup>.

Todos os líquidos que não apresentam esse comportamento de “fluxo ideal” são chamados de líquidos não-newtonianos. Em quantidade eles excedem em muito aos líquidos ideais<sup>42</sup>. A Figura 9 apresenta os vários tipos de comportamento de fluxo e como os mesmos são classificados. Entre os fluidos não-newtonianos podemos citar a pasta dental, tinta lucite, soluções de polímeros, suspensões coloidais e a polpa de papel em água<sup>43</sup>.



**Figura 8.** (a) Curva de fluxo de um líquido newtoniano e (b) curva de viscosidade de um líquido newtoniano<sup>42</sup>.



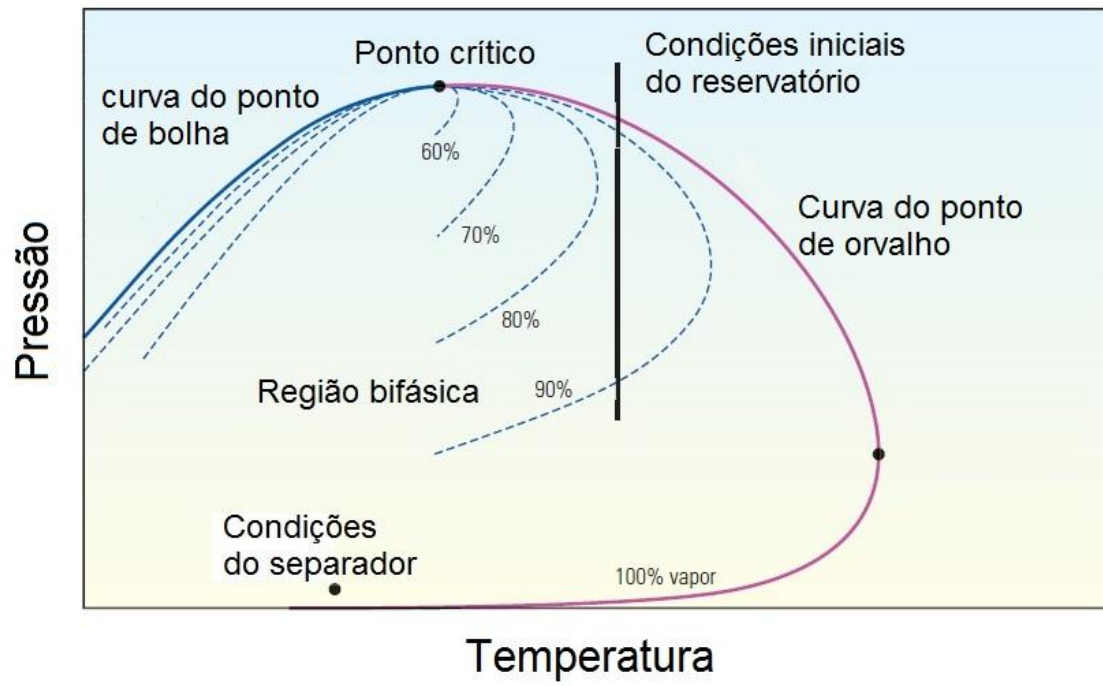
**Figura 9.** (a) Tensão de cisalhamento e (b) viscosidade aparente como uma função da taxa de deformação para o escoamento de vários fluidos<sup>43</sup>.

### 3.4. Gás condensado

O gás condensado, condensado de gás ou, de forma abreviada, condensado, são terminologias utilizadas para se referir ao composto líquido derivado do petróleo, constituído em sua maioria por pentano, hexano e heptano<sup>7</sup>.

Em função das diferentes composições das misturas de hidrocarbonetos e das diferentes condições de temperatura e pressão, existem três tipos de reservatórios de petróleo: reservatórios de líquido, também chamados de reservatórios de óleo, reservatórios de gás e reservatórios que possuem as duas fases em equilíbrio<sup>10,48</sup>. O gás condensado é obtido de um reservatório que contém as duas fases em equilíbrio, conhecido como reservatório de gás retrógrado, onde o ponto crítico do gás nele contido é bem menor do que a temperatura crítica do reservatório<sup>49</sup>. Dentro das condições originais do reservatório (antes do início da produção), o gás condensado é uma fase única fluida que consiste predominantemente em metano (C1) e outras pequenas cadeias hidrocarbônicas, mas também pode conter em sua composição algumas cadeias mais longas denominadas “*heavy ends*”. Sob certas condições de temperatura e pressão, este fluido se separa em duas fases, uma líquida e uma gasosa, obtidas através de um processo de condensação retrógrada<sup>9</sup>.

Para compreender o processo de condensação retrógrada através do qual o condensado é obtido, considere a situação a seguir. Quando se tem dentro do reservatório uma mistura gasosa e se começa a produzir, à medida em que o fluido vai sendo produzido a pressão no reservatório diminui, enquanto a temperatura permanece constante. Em certo momento da vida produtiva do reservatório ocorre uma condensação do gás. Conforme a produção continua a pressão segue abaixando e o gás que tinha se liquefeito se vaporiza novamente. O fato de uma redução de pressão causar uma condensação do gás, quando o esperado é que ocorra uma vaporização dos líquidos, é o fenômeno pelo qual o reservatório é conhecido como reservatório de gás retrógrado<sup>10,50</sup>. Este comportamento ocorrerá enquanto o reservatório se encontre na zona retrógrada (região compreendida entre a temperatura crítica e a temperatura cricondentérmica, máxima temperatura na qual existe líquido)<sup>51</sup>. A Figura 10 mostra um diagrama de fases de um gás condensado e a linha vertical caracteriza uma isoterma típica de uma região onde ocorre o fenômeno de condensação retrógrada<sup>10,50</sup>. O fenômeno retrógrado acontece no interior da rocha reservatório<sup>52</sup> e a quantidade de fase líquida presente depende não apenas da pressão e da temperatura como também da composição do fluido<sup>9</sup>.



**Figura 10.** Digrama de fases de um sistema de gás condensado<sup>9</sup>.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Amostras de óleo cru

Para realização deste estudo foram selecionadas quatro amostras de óleos crus pesados com diferentes densidades, variando de 13,7 a 21,6 °API, e provenientes de reservatórios *onshore* e *offshore* pertencentes à bacia do Espírito Santo, Brasil. Estas amostras foram cedidas pela PETROBRAS e armazenadas em galões plásticos conforme mostrado na Figura 11. As amostras foram identificadas como A, B, C e D, em ordem crescente de densidade, ou seja, A, a amostra mais leve (21,6 °API), e D a mais pesada (13,7 °API).



**Figura 11.** Galões utilizados para armazenar as amostras de óleos pesados objetos deste estudo.

#### 4.1.1 Tratamento das amostras de óleo cru

O procedimento aplicado para transferência das amostras de óleo cru para realização das análises foi seguido segundo a norma padrão ASTM D5854.<sup>53</sup> Este método padrão descreve sobre procedimentos como manuseio, mistura e condicionamento requeridos para garantir que uma amostra representativa de petróleo, ou um produto do petróleo, seja transferido do recipiente primário



(recipiente onde a amostra foi armazenada depois de coletada) até o aparato onde será realizada a análise.

Antes da aplicação das técnicas de caracterização para as amostras de óleo cru, todas as amostras tiveram sua água livre (água não emulsificada) separada por decantação durante o período de 1 hora. Esta etapa de separação tem por objetivo remover a maior quantidade de água que vem misturada junto com óleo, ou seja, é um processo que visa remover uma quantidade mais “bruta” de água sem se preocupar com a água que está intimamente ligada ao óleo.

Uma vez separada a água livre, foi realizada a análise do teor de água presente nas emulsões água/óleo em conformidade com a norma ASTM D4377<sup>54</sup>, que será descrito detalhadamente posteriormente. As amostras que apresentaram teor de água maior que 2% v/v foram submetidas a um processo de desidratação (método interno LabPetro-UFES) através do uso de 200 µL de um desemulsificante comercial, composto por surfactantes contendo espécies oligoméricas de isopreno e propilenoglicol, a uma temperatura de 60 °C e centrifugadas a uma rotação de 1600 rpm durante o período de 15 minutos.<sup>55,56</sup> Após esse processo de desemulsificação foi realizada a análise do teor de água novamente para verificar se todas as amostras de óleo apresentavam um teor menor que 0,5% v/v. Uma vez verificado que o teor de água estava abaixo de 0,5% v/v estes óleos foram denominados óleos desidratados e foram encaminhadas para as análises dos parâmetros de caracterização dos mesmos.

#### **4.1.2 Caracterização das amostras de óleo cru**

Com a finalidade de se caracterizar as amostras de óleo cru desidratadas e determinar algumas de suas propriedades físico-químicas, as mesmas foram submetidas às seguintes análises: teor de água, densidade à 20 °C, número de acidez total (NAT), viscosidade dinâmica a 50 °C, ponto de fluidez máximo e mínimo, teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA), e análise elementar.

#### 4.1.2.1 Análise do teor de água

Foi utilizada a titulação potenciométrica com uso de reagente de Karl Fischer (KF) para a determinação do teor de água, em conformidade com a norma ASTM D4377.<sup>57</sup> O solvente utilizado durante a análise foi uma mistura de metanol seco e 20% v/v de clorofórmio e o equipamento utilizado foi um titulador Karl Fischer (modelo 870 KF titrino plus), figura 12, equipado com um eletrodo duplo de platina.



**Figura 12.** Titulador Karl Fischer, modelo 870 KF titrino plus, fabricado pela Metrohm.

#### 4.1.2.2 Densidade a 20 °C

A densidade foi determinada de acordo a norma ISO 12185-96.<sup>58</sup> Neste método, aproximadamente 5 mL de amostra é injetada dentro de um viscosímetro, passando através de uma célula de densidade e o valor da densidade, na temperatura selecionada de 20 °C, pode ser observado através do display do equipamento. O equipamento utilizado para esta análise foi um viscosímetro Stabinger SVM 3000 fabricado pela Anton Paar, que pode ser visto na figura 13. Uma vez determinada a densidade a 20 °C o valor encontrado foi reportado de acordo com a norma ASTM D1250.<sup>59</sup>

Para um melhor controle das condições operacionais e também do desempenho do equipamento na determinação da densidade, foi utilizada uma amostra de óleo mineral sintético padrão Cannon N415 para calibração do instrumento.

#### 4.1.2.3 Número de acidez total (NAT)

A análise para determinação do número de acidez total foi em conformidade com o método ASTM D664.<sup>60</sup> Neste método foi realizada uma titulação potenciométrica da amostra com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH). Foi utilizado um titulador automático modelo 905 titrando, fabricado pela Metrohm (figura 14).



**Figura 13.** Viscosímetro Stabinger SVM 3000 fabricado pela Anton Paar.



**Figura 14.** Titulador automático, modelo 905 Titrand, fabricado pela Metrohm.

#### 4.1.2.4 Análise elementar e análise SARA

Para realização da análise elementar (teores de C, H, N e S) nas amostras foram utilizadas duas técnicas distintas: combustão, em um analisador automático LECO CHN-1000 *analyzer*, para determinação de C, H e N e teor de enxofre por espectroscopia de fluorescência de energia dispersiva de raios-x, usando um equipamento automático HORIBA, modelo SFLA-2800 fluorescência, em conformidade com a norma ASTM D4294.<sup>61</sup>

Os teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos foram obtidos através de análise cromatográfica seguindo as indicações da norma ASTM D2549.<sup>62</sup>

#### 4.1.3 Ponto de fluidez máximo e mínimo

Os pontos de fluidez máximo e mínimo das amostras foram obtidos segundo os procedimentos descritos pelo método padrão ASTM D5853.<sup>63</sup> Este método contém dois procedimentos para a determinação das temperaturas de ponto de fluidez de óleos crus até -36 °C; um procedimento para a determinação do ponto de fluidez máximo e o outro para o ponto de fluidez mínimo.

De forma abreviada, e comum aos dois procedimentos, a amostra de óleo foi inserida dentro de um tubo de vidro com uma rolha de borracha contendo um furo pelo qual foi inserido um termômetro para verificação da temperatura no seio do fluido durante toda a análise (figura 15), e foi aquecida até a temperatura de  $40 \pm 5$  °C por 20 minutos. Posteriormente, a amostra foi submetida a um resfriamento controlado a uma taxa específica e examinada em intervalos de 3 em 3 °C para verificar as características do escoamento da mesma no interior do tubo. A menor temperatura na qual foi observado movimentação do fluido foi reportada como o ponto de fluidez do óleo. Este é apenas um resumo do método, e contém etapas essenciais e em comum aos dois procedimentos, porém, detalhes específicos sobre a determinação do ponto de fluidez máximo e mínimo foram abordados nos itens subsequentes.

#### 4.1.3.1 Ponto de fluidez máximo

O objetivo na medição do ponto de fluidez máximo é simular condições que favoreçam a cristalização das parafinas presentes na amostra de óleo. Do ponto de vista operacional, o ponto de fluidez máximo é o valor utilizado para controle de variáveis de processo, de forma a mantê-lo em segurança, uma vez que é neste ponto onde está a maior tendência para a formação dos cristais de parafina e consequente solidificação da amostra.



**Figura 15.** Sistema tubo de vidro – rolha – termômetro utilizada na análise de ponto de fluidez.

Para a análise do ponto de fluidez máximo a amostra foi colocada dentro do tubo de vidro até a marca desenhada no tubo. Se necessário aquecer a amostra para facilitar a transferência, a mesma deve ser aquecida até uma temperatura de 20 °C acima do ponto de fluidez esperado para a amostra, desde que não exceda a temperatura de 60 °C. Uma vez transferida a amostra, o tubo foi tampado com o sistema rolha/termômetro calibrado de forma que o bulbo do termômetro ficasse imerso aproximadamente no meio da amostra e deve permanecer em repouso a temperatura ambiente (18 a 24°C) por pelo menos 24 horas.

Após o repouso e antes de iniciar a análise, o tubo contendo a amostra deve ser levado para um banho de aquecimento e a amostra foi aquecida até atingir a temperatura de 40±5 °C. Assim que atingiu essa temperatura o sistema

rolha/termômetro foi removido e a amostra foi suavemente agitada com o auxílio de um bastão de vidro e o tubo foi tampado novamente – é preciso cuidado para não fazer nenhuma movimentação brusca com a amostra, pois isso alteraria a condição de equilíbrio criada para a medição do ponto de fluidez máximo.

O tubo com a amostra foi, então, levado para iniciar o processo de resfriamento. O equipamento utilizado foi fabricado pela PETROTEST (Figura 16) que consiste em 5 jaquetas de resfriamento com temperaturas programadas em 0, -18, -33, -51 e -69 °C. O tubo com amostra foi colocado na jaqueta de maior temperatura, conforme já falado a leitura da temperatura é feita e 3 em 3 °C, onde o tubo é retirado e inclinado; se for observado movimento do fluido o tubo é novamente colocado no interior da jaqueta e prossegue-se com a observação até que o fluido pare de fluir. Se o ponto de fluidez estiver abaixo da temperatura programada na jaqueta ele é transferido para a jaqueta seguinte, e assim continuamente. É importante destacar que em volta do tubo são colocados anéis de borracha de modo a evitar o contato direto entre as paredes do tubo e a jaqueta de resfriamento. A menor temperatura na qual é observado movimento do fluido é reportada como ponto de fluidez máximo. Por exemplo, se na temperatura de 9 °C foi observado movimento do fluido e na temperatura de 6 °C o fluido parou de fluir, o ponto de fluidez máximo deve ser reportado com o valor de 9 °C.

Para um melhor controle das condições operacionais e também do desempenho do equipamento na determinação do ponto de fluidez, foi utilizado uma amostra de óleo mineral sintético padrão PAC ref 1032 para calibração.



**Figura 16.** Equipamento fabricado pela PETROTEST e utilizado para refrigeração durante os testes de ponto de fluidez.

#### **4.1.3.2 Ponto de fluidez mínimo**

O objetivo da série de passos envolvidos na análise do ponto de fluidez mínimo das amostras é criar o melhor cenário do ponto de vista da operação industrial, ou seja, as condições que diminuem ao máximo a tendência de cristalização das parafinas e, conseqüentemente, fazem com que o ponto de fluidez seja o menor possível.

Para realização desta análise, foi colocada aproximadamente 50 g de amostra em um vaso de pressão limpo (figura 17). Para a limpeza do vaso de pressão foi utilizado tolueno quente (100 °C), que é muito indicado para este processo. Este vaso foi tampado e aquecido à temperatura de 105 °C com o auxílio de um banho de óleo sintético mineral, durante o período de pelo menos 30 minutos. Após retirar o vaso do aquecimento, foi necessário secar as paredes exteriores do tubo e deixa-lo resfriar à temperatura ambiente por exatamente 20 minutos. Após esse tempo, o vaso foi aberto cuidadosamente e transferiu-se a amostra para o tubo de vidro pré-aquecido a 48 °C até sua marcação. O tubo foi fechado com a rolha de vidro contendo o termômetro, levado para o resfriamento e procedeu-se a medição do ponto de fluidez exatamente conforme descrito para o ponto de fluidez máximo.

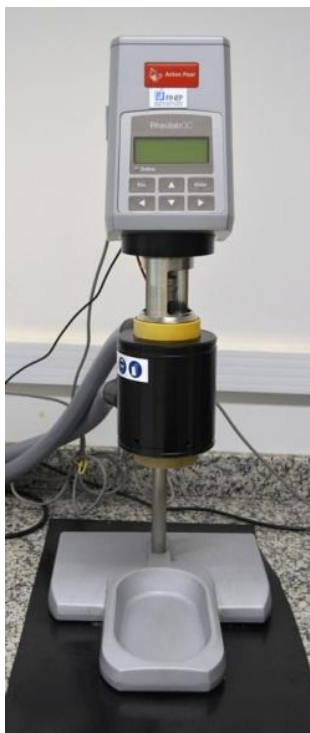


**Figura 17.** Vaso de pressão necessário para o teste de ponto de fluidez mínimo.

#### **4.1.4 Viscosidade dinâmica**

A determinação da viscosidade dinâmica das amostras foi feita utilizando-se um reômetro rotacional modelo RheolabQC (figura 18), fabricado pela Anton Paar, com um sistema de medição de cilindro coaxial. A amostra de óleo foi transferida para um vaso específico para uso no reômetro, conforme ilustrado na figura 19a, e a quantidade de amostra foi medida por uma marcação no interior deste vaso. Uma haste cilíndrica (figura 19b) que rotaciona no interior da amostra, gerando assim um cisalhamento no fluido, foi afixada à cabeça de medição do reômetro. A Temperatura selecionada para medição da viscosidade dinâmica das amostras foi de 50 °C por ser uma temperatura média do processo de produção do petróleo como um todo. Este controle de temperatura foi feito com o auxílio de um banho de óleo mineral que circula por uma jaqueta de aquecimento, afixada ao reômetro, onde o vaso contendo a amostra foi inserido.





**Figura 18.** Reômetro rotacional, modelo RheolabQC, fabricado pela Anton Paar.

O reômetro foi conectado a um computador que é controlado pelo software Rheoplus vs 3.0, onde podem ser controladas as informações sobre a medida a ser realizada e também armazena as informações obtidas durante o monitoramento da análise. Para cada amostra foram realizadas 100 medidas com a taxa de cisalhamento variando de 100 a 600  $\text{s}^{-1}$ . O software forneceu as curvas de fluxo e os dados de viscosidade dinâmica. A média dos 100 valores medidos foi reportada como a viscosidade dinâmica da amostra.

#### **4.1.4.1 Perfil de viscosidade dinâmica das amostras de óleo cru com a variação da temperatura.**

Com o objetivo de se analisar o perfil térmico da viscosidade dinâmica das amostras de óleo cru, os óleos foram submetidos a processos de aquecimento e resfriamento para investigar o comportamento da viscosidade dinâmica dos mesmos quando submetidos a mudanças na temperatura (gradiente de temperatura).

O processo de aquecimento consistiu em elevar a temperatura em intervalos de 5 em 5 °C, tomando as medidas das viscosidades em cada temperatura. Para o processo de resfriamento as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até a temperatura de 80 °C e, então, começou o processo de resfriamento em intervalos de 5 em 5 °C, fazendo a tomada da viscosidade dinâmica em cada um desses intervalos. Os intervalos de temperatura analisados para cada amostra estão expostos na tabela 3.



**Figura 19.** (a) Vaso cilíndrico para conter a amostra a ser analisada no reômetro e (b) haste cilíndrica de metal responsável por gerar cisalhamento no fluido durante o teste reológico.

**Tabela 3.** Faixas de temperatura utilizadas para análise do perfil da viscosidade dinâmica com a variação da temperatura.

| Óleo | Faixa de temperatura (°C) |
|------|---------------------------|
| A    | 25 – 80                   |
| B    | 25 – 80                   |
| C    | 30 – 80                   |
| D    | 50 – 80                   |

Não foi possível analisar as amostras C e D desde a temperatura de 25 °C, pois as mesmas apresentaram em determinadas temperaturas uma viscosidade superior a

que poderia ser determinada pelo instrumento utilizado na análise da viscosidade dinâmica.

## **4.2 Amostra de gás condensado**

A amostra de gás condensado, assim como as amostras de óleo, também foi cedida pela Petrobras, e armazenada em um galão dentro de um refrigerador, de forma a reduzir a volatilidade e evitar a perda de produto.

Para caracterização do gás condensado foram realizadas as mesmas análises feitas para as amostras de óleo cru e, adicionalmente, foi analisado o perfil cromatográfico do mesmo, com o objetivo de identificar as possíveis espécies químicas presentes na amostra.

Os métodos seguidos para realização das análises foram os mesmos seguidos para a caracterização das amostras de óleo cru, com exceção do ponto de fluidez no qual foi seguida a norma ASTM D97<sup>64</sup>, específica para produtos derivados de petróleo, que é o caso do gás condensado. Neste método a amostra deve ser transferida para o tubo de vidro característico do teste de ponto de fluidez, e a amostra deve ser aquecida até a temperatura de 45 °C sem agitação, entretanto, devido a grande volatilidade do gás condensado o mesmo não foi aquecido para manter a integridade da amostra. O sistema amostra de gás condensado/rolha/termômetro foi inserido na jaqueta do equipamento e iniciou-se a medição do ponto de fluidez de 3 em 3 °C em conformidade com a norma ASTM D97.

O perfil cromatográfico da amostra de gás condensado foi obtido através de cromatografia gasosa pela utilização do equipamento GC-MS 5050 fabricado pela Shimadzu.

### 4.3 Preparo das misturas de óleo cru com gás condensado

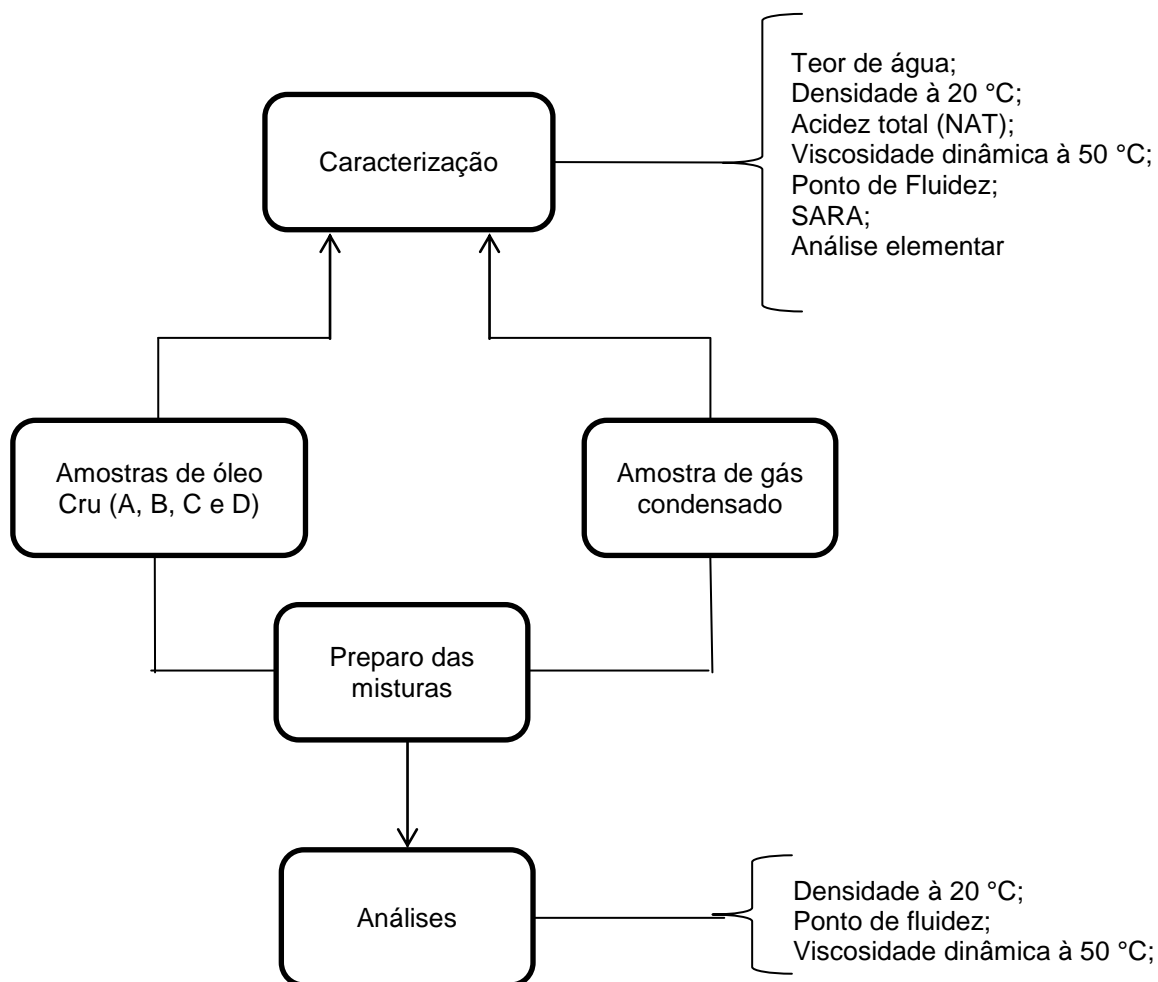
O objetivo principal deste estudo foi avaliar o comportamento do ponto de fluidez e da viscosidade dinâmica de amostras de óleos crus pesados quando diluídas pela ação do gás condensado. Portanto, para esta pesquisa foram adicionadas diferentes concentrações de gás condensado às amostras A, B, C e D.

A princípio, as amostras de óleo cru foram submetidas a um aquecimento de aproximadamente 40 a 50 °C para facilitar o processo de homogeneização da mesma e sua transferência para um recipiente plástico. A estes recipientes foram transferidas alíquotas de 50 mL das amostras de óleo e para cada alíquota foram adicionados diferentes volumes de gás condensado (de 2 a 24 mL, com intervalos de 2 mL), de forma a obter uma faixa de concentração de 0 a aproximadamente 32% em volume de gás condensado. Uma vez adicionado o condensado, a mistura foi homogeneizada com o auxílio de um agitador mecânico (Turrax), modelo IKA T25, aplicando uma rotação de 7500 rpm durante o período de 3 minutos. Ao todo, 12 misturas diferentes foram preparadas para cada amostra de óleo cru. A tabela 4 contém as concentrações de gás condensado obtidas para cada amostra.

Uma vez preparada as misturas, as mesmas foram encaminhadas para análises de densidade, ponto de fluidez e viscosidade dinâmica. É importante destacar que o espaço de tempo entre o preparo das amostras e a análise foi o mais curto o possível de forma a se evitar a perda de solvente devido a sua alta volatilidade. A figura 20 contém um fluxograma resumindo as etapas adotadas durante este estudo.

**Tabela 4.** Concentrações de gás condensado obtidas no preparo das amostras dos óleos selecionados.

| Óleo | Gás condensado (% v/v) |     |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|------|------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|      | 1                      | 2   | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   |
| A    | 3,8                    | 7,4 | 10,7 | 13,7 | 16,6 | 19,3 | 21,9 | 24,2 | 26,4 | 28,5 | 30,5 | 32,4 |
| B    | 3,8                    | 7,4 | 10,7 | 13,7 | 16,6 | 19,3 | 21,8 | 24,2 | 26,4 | 28,4 | 30,5 | 32,4 |
| C    | 3,9                    | 7,5 | 10,8 | 13,9 | 16,8 | 19,5 | 22,0 | 24,4 | 26,6 | 28,7 | 30,7 | 32,6 |
| D    | 3,8                    | 7,4 | 10,7 | 13,8 | 16,6 | 19,3 | 21,8 | 24,2 | 26,4 | 28,5 | 30,5 | 32,4 |



**Figura 20.** Fluxograma resumido das análises realizadas durante o presente estudo.

#### 4.4 Estudo do efeito de solventes orgânicos sobre a viscosidade dinâmica dos óleos pesados

Adicionalmente, foi realizado um estudo sobre a influência da adição de solventes orgânicos (querosene, tolueno, aguarrás) sobre a viscosidade dinâmica de óleos pesados com a finalidade de verificar a eficácia dos solventes na redução da viscosidade de óleos pesados. Os resultados de eficiência na redução da viscosidade de óleos pesados foram comparados com os resultados obtidos nos testes com o gás condensado. O método de preparo de amostras e as análises de viscosidade dinâmica foram exatamente os mesmos seguidos para os testes com o gás condensado, já descritos anteriormente.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das amostras de óleo cru

A tabela 5 contém os resultados obtidos para a caracterização físico-química dos óleos selecionados após o processo de desidratação com os respectivos desvios padrões (em parênteses).

**Tabela 5.** Caracterização físico-química dos óleos desidratados.

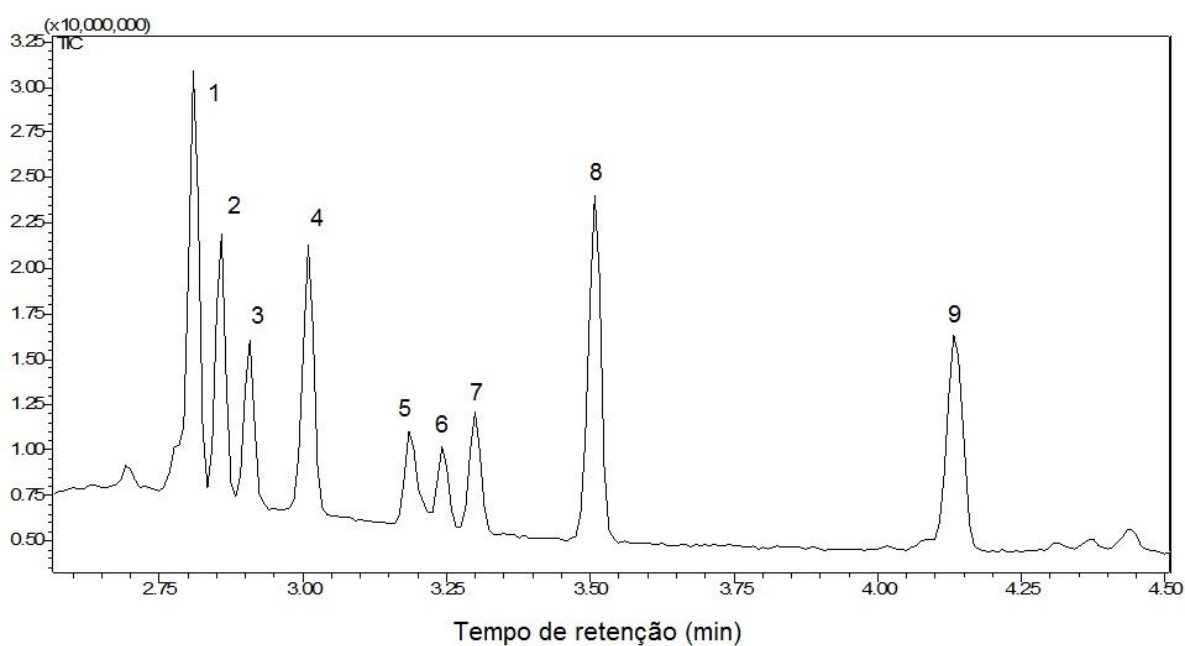
| <b>Análises</b>                         | <b>A</b>        | <b>B</b>        | <b>C</b>        | <b>D</b>        |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Teor de água (% v/v)                    | 0,050 (0,002)   | 0,050 (0,001)   | 0,050 (0,002)   | 0,301 (0,003)   |
| Densidade a 20 °C (g cm <sup>-3</sup> ) | 0,920 (0,002)   | 0,938 (0,003)   | 0,951 (0,002)   | 0,970 (0,003)   |
| Densidade API (°API)                    | 21,6            | 18,7            | 16,8            | 13,7            |
| NAT (mg de KOH g <sup>-1</sup> )        | 0,840 (0,008)   | 1,871 (0,010)   | 3,350 (0,020)   | 0,800 (0,030)   |
| Viscosidade a 50 °C (Pa s)              | 0,0820 (0,0023) | 0,1055 (0,0030) | 0,3195 (0,0040) | 2,7319 (0,0080) |
| Ponto de fluidez máximo (°C)            | 12 (3)          | -27 (3)         | -15 (3)         | 10 (2)          |
| Ponto de fluidez mínimo (°C)            | -33 (3)         | -27 (3)         | -18 (2)         | 7 (2)           |
| <b>SARA (% p/p)</b>                     |                 |                 |                 |                 |
| Saturados                               | 57,20 (0,06)    | 49,00 (0,03)    | 45,02 (0,05)    | 36,02 (0,03)    |
| Aromáticos                              | 26,90 (0,02)    | 31,10 (0,05)    | 31,02 (0,04)    | 25,04 (0,03)    |
| Resinas                                 | 12,86 (0,02)    | 19,03 (0,01)    | 22,02 (0,03)    | 32,01 (0,01)    |
| Asfaltenos                              | 3,14 (0,02)     | 0,98 (0,01)     | 2,10 (0,02)     | 7,10 (0,03)     |
| <b>Análise elementar (% p/p)</b>        |                 |                 |                 |                 |
| C                                       | 86,0 (0,4)      | 85,8 (0,3)      | 86,7 (0,2)      | 87,0 (0,3)      |
| H                                       | 13,6 (0,1)      | 13,5 (0,1)      | 12,5 (0,3)      | 12,5 (0,2)      |
| N                                       | 0,17 (0,02)     | 0,25 (0,04)     | 0,27 (0,04)     | 0,24 (0,02)     |
| S                                       | 0,3200 (0,002)  | 0,5103 (0,001)  | 0,6012 (0,004)  | 0,3566 (0,002)  |

## 5.2 Caracterização da amostra de gás condensado

Os resultados da caracterização físico-química do gás condensado estão destacados na tabela 6. Os resultados do perfil cromatográfico do gás condensado estão expostos na figura 21 e na tabela 7.

**Tabela 6.** Propriedades de caracterização do gás condensado.

| <b>Caracterização - Gás condensado</b>              |                 |
|---|-----------------|
| Teor de água (% v/v)                                | 0.050 (0.002)   |
| Densidade a 20 °C (g cm <sup>-3</sup> )             | 0.6734 (0.005)  |
| Densidade API (°API)                                |                 |
| Número de acidez total (mg de KOH g <sup>-1</sup> ) | <0.010          |
| Viscosidade dinâmica à 50 °C (Pa s)                 | 0.0010 (0.0005) |
| Ponto de fluidez (°C)                               | -69 (3)         |
| <b>SARA (% p/p)</b>                                 |                 |
| Saturados   | 88.7 (0.04)     |
| Aromáticos  | 11.1 (0.02)     |
| Resinas   | 0.10 (0.010)    |
| Asfaltenos  | <0.05           |
| <b>Análise elementar (% p/p)</b>                    |                 |
| C   | 87.9 (0.4)      |
| H   | 12.1 (0.4)      |
| N   | <0.0001         |
| S   | 0.0016 (0.0003) |



**Figura 21.** Perfil cromatográfico da amostra de gás condensado.

**Tabela 7.** Compostos identificados pelo cromatograma da amostra de gás condensado.

| No. | Hidrocarboneto                 |
|-----|--------------------------------|
| 1   | Ciclohexano                    |
| 2   | 2-metil hexano                 |
| 3   | 2,3-dimetil pentano            |
| 4   | 3-metil pentano                |
| 5   | 1,3-dimetil ciclopentano       |
| 6   | 1,2 cis-dimetil ciclopentano   |
| 7   | 1,2 trans-dimetil ciclopentano |
| 8   | Heptano                        |
| 9   | Metil ciclohexano              |



### 5.3 Influência da adição de gás condensado sobre a densidade de óleos pesados

O comportamento da densidade à 20 °C dos óleos pesados com a adição de gás condensado foi investigado com o objetivo de se melhor compreender as características do escoamento dos quatro óleos analisados (tabela 8 e 9). A Figura 22 apresenta graficamente os valores tabelados e torna melhor a visualização desses resultados.

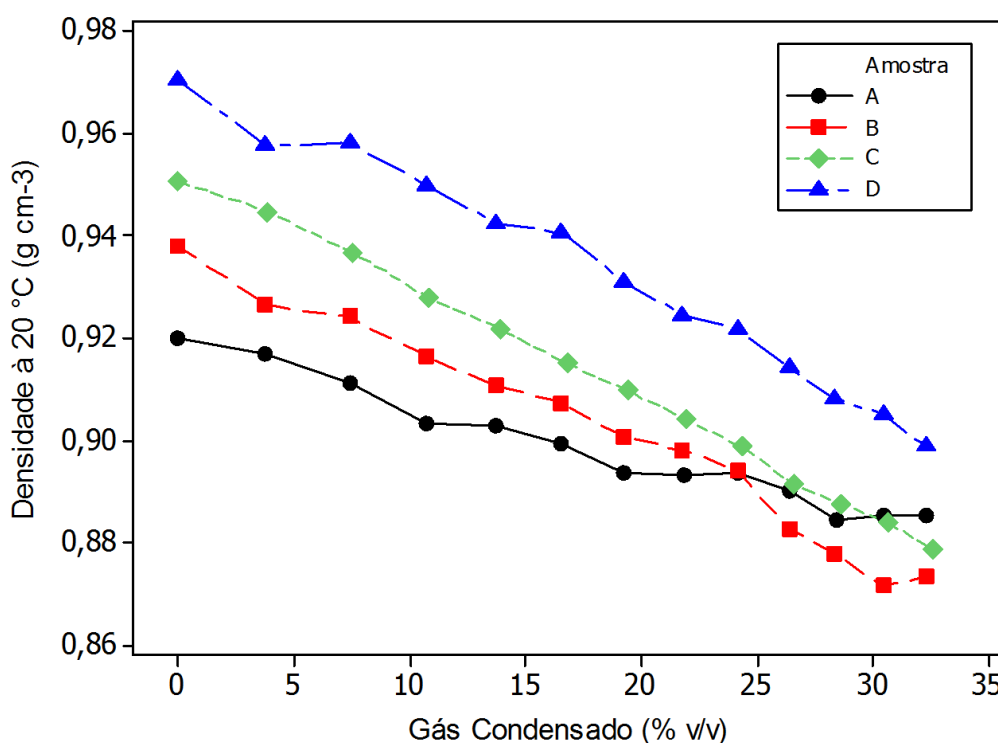
**Tabela 8.** Variação da densidade com a adição de condensado para os óleos A e B.

| Óleo A                 |   | Óleo B                 |   |
|------------------------|---|------------------------|---|
| Gás Condensado (% v/v) | Densidade à 20 °C (g cm <sup>-3</sup> ) | Gás Condensado (% v/v) | Densidade à 20 °C (g cm <sup>-3</sup> ) |
| 0,0                    | 0,920                                   | 0,0                    | 0,938                                   |
| 3,8                    | 0,917                                   | 3,8                    | 0,927                                   |
| 7,4                    | 0,911                                   | 7,4                    | 0,924                                   |
| 10,7                   | 0,903                                   | 10,7                   | 0,917                                   |
| 13,7                   | 0,903                                   | 13,7                   | 0,911                                   |
| 16,6                   | 0,900                                   | 16,6                   | 0,907                                   |
| 19,3                   | 0,894                                   | 19,3                   | 0,901                                   |
| 21,9                   | 0,893                                   | 21,8                   | 0,898                                   |
| 24,2                   | 0,894                                   | 24,2                   | 0,894                                   |
| 26,4                   | 0,890                                   | 26,4                   | 0,883                                   |
| 28,5                   | 0,884                                   | 28,4                   | 0,878                                   |
| 30,5                   | 0,885                                   | 30,5                   | 0,872                                   |
| 32,4                   | 0,885                                   | 32,4                   | 0,873                                   |

Foi possível observar que os óleos analisados apresentaram uma diminuição nos valores da densidade com a adição de gás condensado. Foi observado que os óleos B, C e D tiveram uma taxa de decaimento da densidade similar (figura 22), o que pode ser observado pela inclinação aparente das linhas de tendência que ligam os pontos. Entretanto, o óleo A foi o que apresentou uma menor taxa de decaimento se comparado aos outros óleos (uma menor inclinação da curva).

**Tabela 9.** Variação da densidade com a adição de condensado para os óleos C e D.

| Óleo C                 |   | Óleo D                 |   |
|------------------------|---|------------------------|---|
| Gás Condensado (% v/v) | Densidade à 20 °C (g cm <sup>-3</sup> ) | Gás Condensado (% v/v) | Densidade à 20 °C (g cm <sup>-3</sup> ) |
| 0,0                    | 0,951                                   | 0,0                    | 0,970                                   |
| 3,9                    | 0,945                                   | 3,8                    | 0,958                                   |
| 7,5                    | 0,937                                   | 7,4                    | 0,958                                   |
| 10,8                   | 0,928                                   | 10,7                   | 0,950                                   |
| 13,9                   | 0,922                                   | 13,8                   | 0,943                                   |
| 16,8                   | 0,915                                   | 16,6                   | 0,941                                   |
| 19,5                   | 0,910                                   | 19,3                   | 0,931                                   |
| 22,0                   | 0,904                                   | 21,8                   | 0,925                                   |
| 24,4                   | 0,899                                   | 24,2                   | 0,922                                   |
| 26,6                   | 0,891                                   | 26,4                   | 0,914                                   |
| 28,7                   | 0,887                                   | 28,5                   | 0,908                                   |
| 30,7                   | 0,884                                   | 30,5                   | 0,905                                   |
| 32,6                   | 0,879                                   | 32,4                   | 0,899                                   |

**Figura 22.** Variação da densidade com a adição de gás condensado para os óleos analisados.

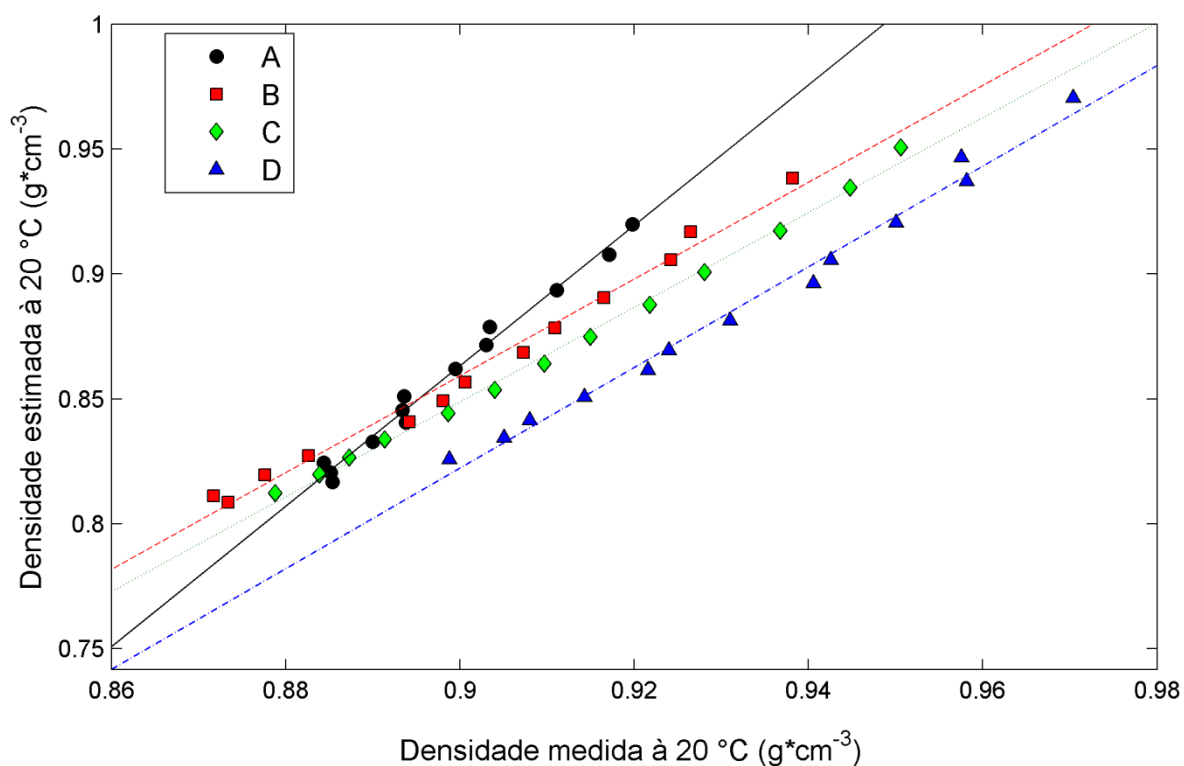
A figura 23 apresenta um modelo que correlaciona a densidade da mistura de óleo com gás condensado. Este modelo foi estimado por uma regra de mistura com a densidade considerando os valores obtidos experimentalmente. Este resultado é importante porque possibilitou verificar como a mistura do gás condensado com o

óleo se desvia do comportamento de mistura ideal. A regra de mistura aplicada para se estimar a densidade dos óleos estudados foi uma média ponderada da densidade do óleo com a densidade do gás condensado dado pela equação 6, onde  $\chi$  é a fração volumétrica do componente na mistura e  $\rho$  é a densidade do componente.

$$\rho_{\text{estimado}} = \chi_{\text{condensado}} * \rho_{\text{condensado}} + \chi_{\text{óleo}} * \rho_{\text{óleo}} \quad (6)$$

Aplicando um ajuste linear aos resultados, foi possível descrever as curvas de ajuste para cada óleo, dadas pela equação 7, e os coeficientes dos ajustes estão descritos na tabela 10.

$$\rho_{\text{estimado}} = b_0 + b_1 * \rho_{\text{medido}} \quad (7)$$



**Figura 23.** Densidade medida experimentalmente *versus* densidade estimada para as misturas de óleo e gás condensado.

**Tabela 10.** Coeficientes de ajuste e determinação para os modelos descritos pela equação 7.

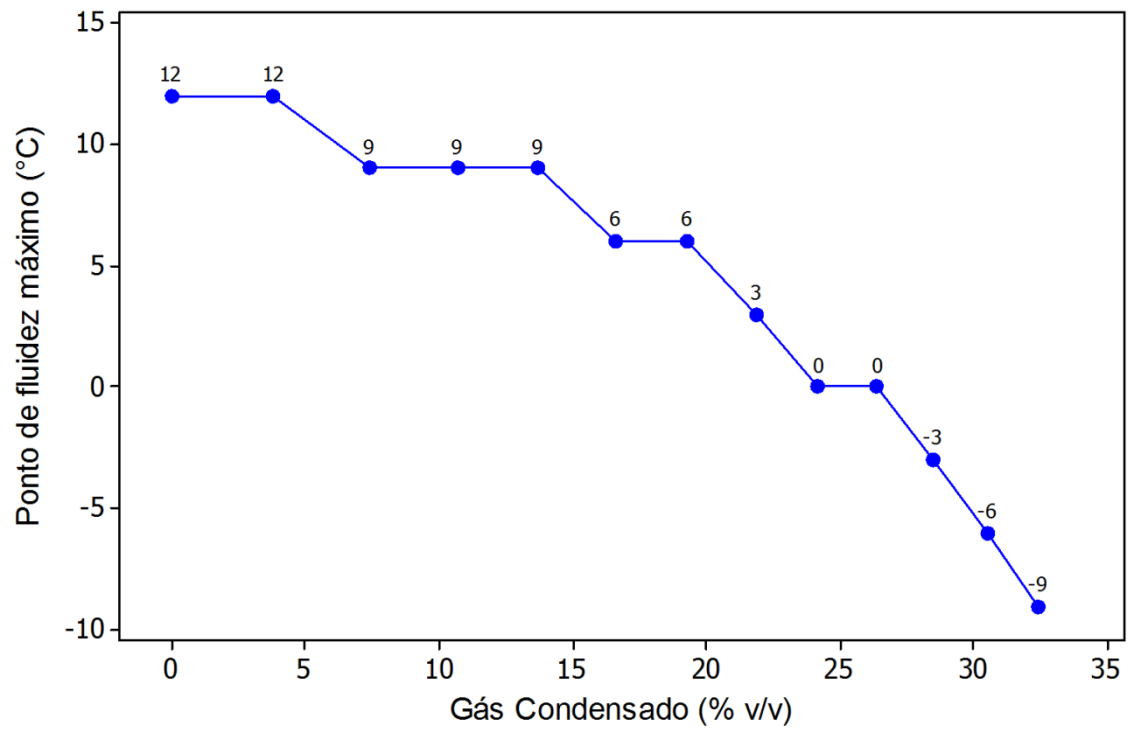
| Óleo | $b_0$ | $b_1$ | $R^2$ |
|------|-------|-------|-------|
| A    | -1.67 | 2.81  | 0.987 |
| B    | -0.88 | 1.94  | 0.987 |
| C    | -0.86 | 1.89  | 0.996 |
| D    | -0.99 | 2.01  | 0.989 |

Todos os modelos apresentaram um alto coeficiente de determinação (acima de 0,98) demonstrando que um ótimo ajuste linear foi possível para o conjunto de dados. Observa-se que quanto mais a inclinação (coeficiente angular, dado por  $b_0$ ) se desvia da unidade, significa uma maior interação entre o condensado e o óleo, e, portanto, um maior desvio do comportamento de mistura ideal. O modelo descrito para o óleo A foi o que apresentou o maior desvio da unidade, enquanto o óleo D foi o que teve coeficiente angular mais próximo de 1 e, conseqüentemente, apresentou o comportamento mais próximo do ideal.

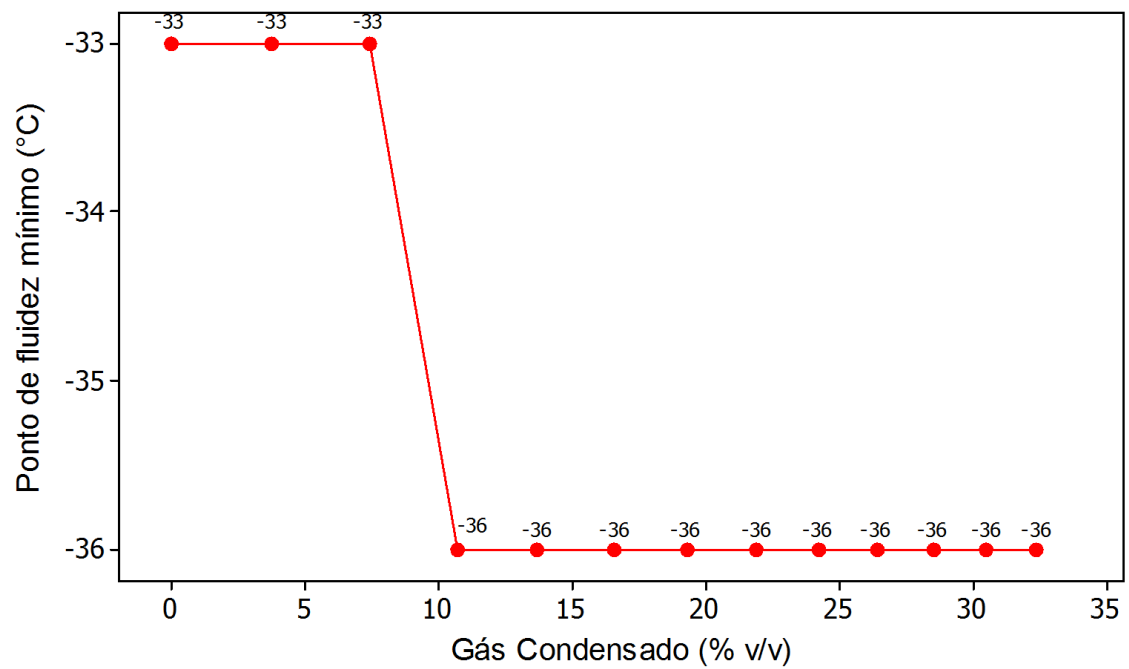
#### 5.4 Comportamento do ponto de fluidez com a adição de gás condensado

Os resultados obtidos denotam que todos os óleos apresentaram uma redução nos valores de ponto de fluidez máximo e mínimo com a adição de gás condensado.

As Figuras 24 e 25 mostram o comportamento dos pontos de fluidez máximo e mínimo do óleo A frente à adição de condensado. Foi possível observar que o ponto de fluidez máximo teve uma variação total de 21 °C (de 12 °C até -9 °C), ou seja, uma mudança bem considerável no seu ponto de fluidez. Entretanto, o ponto de fluidez mínimo do óleo A, sem adição de gás condensado, apresentou um valor bem baixo (-33 °C). Então, a variação total que pôde ser observada foi de apenas 3 °C (de -33 °C a -36 °C), uma vez que, de acordo com a norma ASTM D5853 a medição do ponto de fluidez tem o valor limite mínimo de -36 °C e, a partir daí, finaliza-se a análise e reporta-se o valor do ponto de fluidez como < -36 °C.

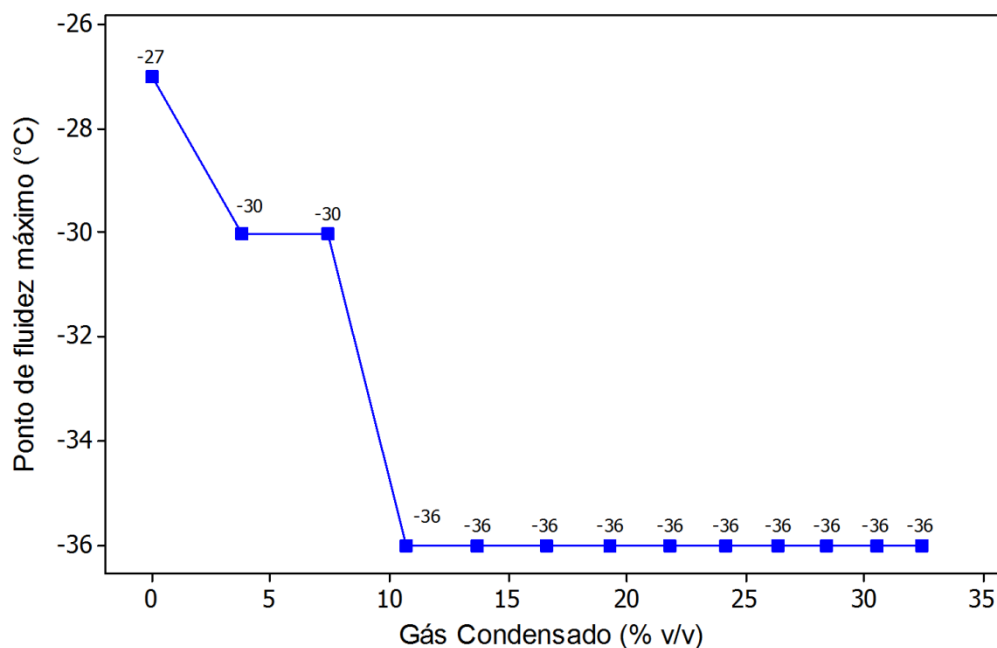


**Figura 24.** Variação do ponto de fluidez máximo com adição de gás condensado (óleo A).

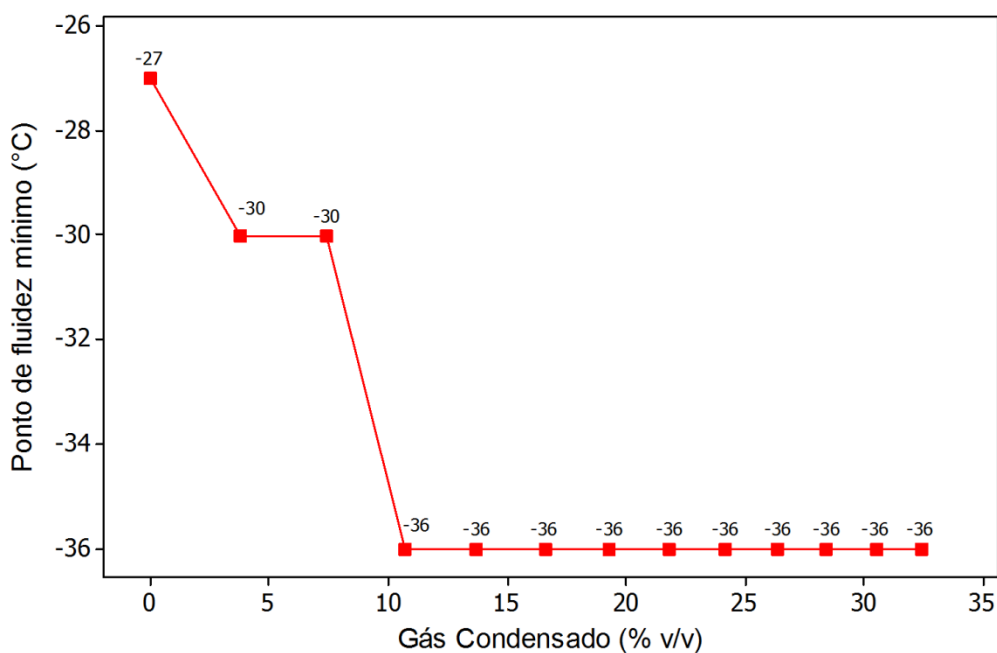


**Figura 25.** Variação do ponto de fluidez mínimo com adição de gás condensado (óleo A).

O comportamento dos pontos de fluidez da amostra B pode ser observado nas figuras 26 e 27. Para esta amostra o ponto de fluidez máximo e o mínimo apresentaram os mesmos valores, e exatamente o mesmo comportamento quando submetidos a adição de condensado. Os pontos de fluidez sofreram uma redução de 9 °C (de -27 °C até -36 °C), sendo que o limite de detecção do método (-36 °C) foi atingido na concentração de 10,7 % v/v de condensado.

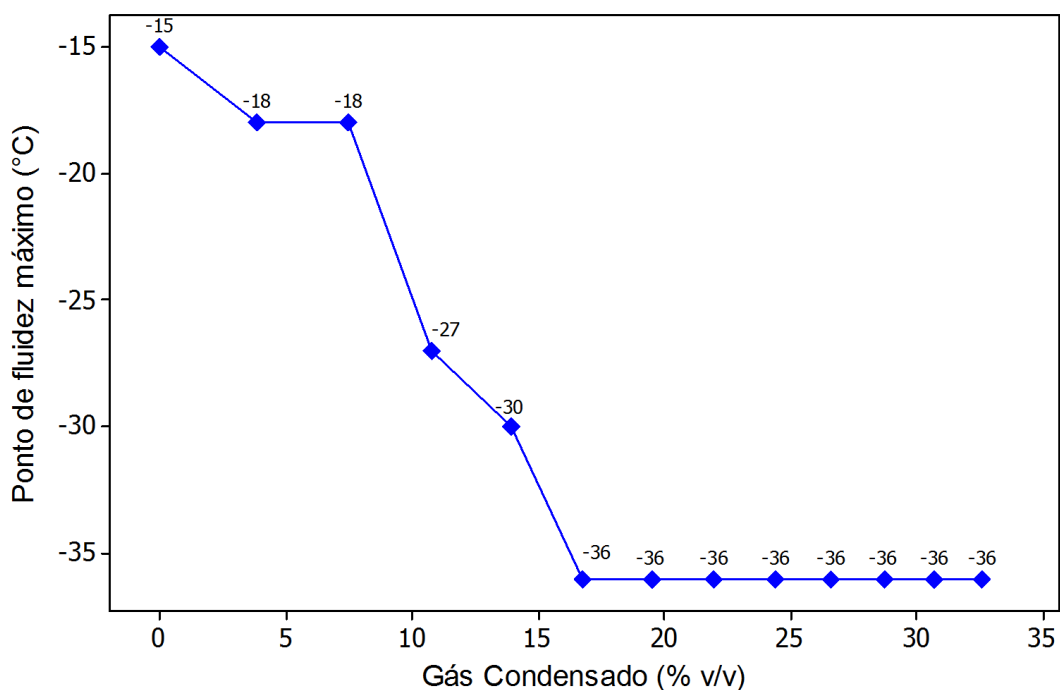


**Figura 26.** Variação do ponto de fluidez máximo com adição de gás condensado (óleo B).

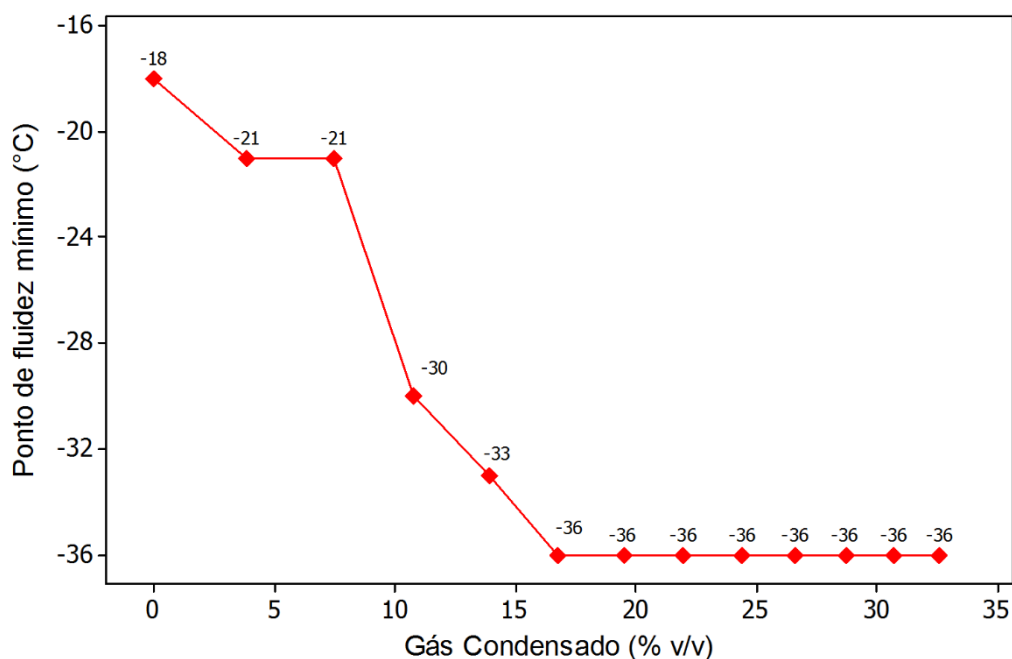


**Figura 27.** Variação do ponto de fluidez mínimo com adição de gás condensado (óleo B).

Os resultados obtidos para o óleo C (figuras 28 e 29) apontam que este óleo, sem adição de gás condensado, apresentou ponto de fluidez máximo de  $-15^{\circ}\text{C}$ . Foi observado que até a concentração de 16,8 % v/v de condensado a variação total do ponto de fluidez foi de  $21^{\circ}\text{C}$  (de  $-15^{\circ}\text{C}$  até o limite de  $-36^{\circ}\text{C}$ ). Já o ponto de fluidez mínimo do óleo C apresentou uma variação total de  $18^{\circ}\text{C}$  (de  $-18^{\circ}\text{C}$  até  $-36^{\circ}\text{C}$ ).

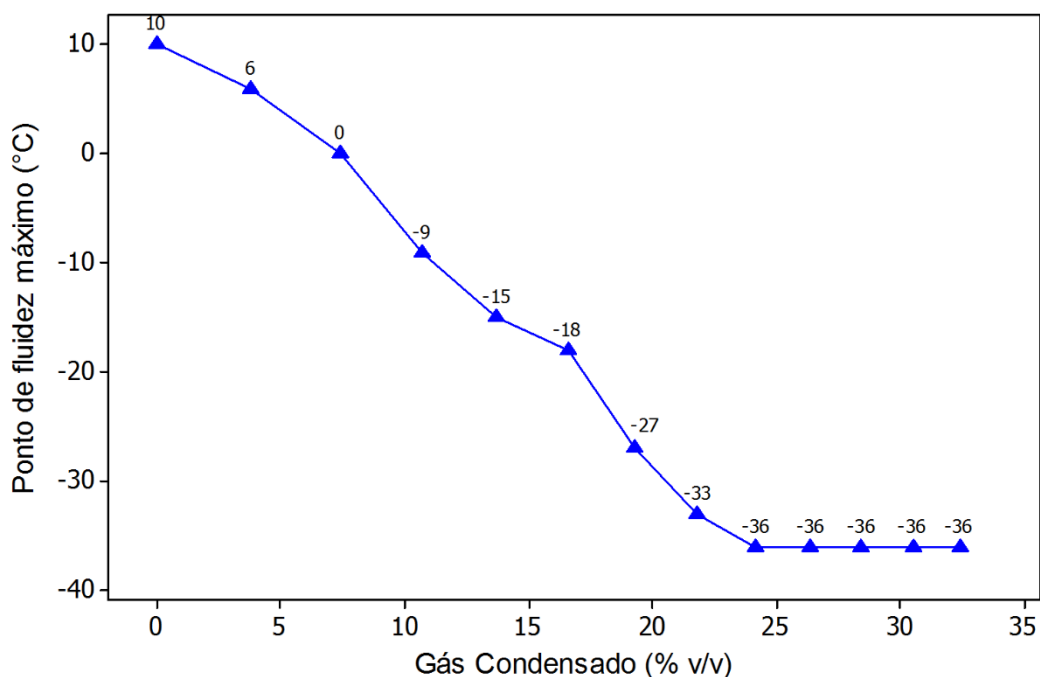


**Figura 28.** Variação do ponto de fluidez máximo com adição de condensado (óleo C).

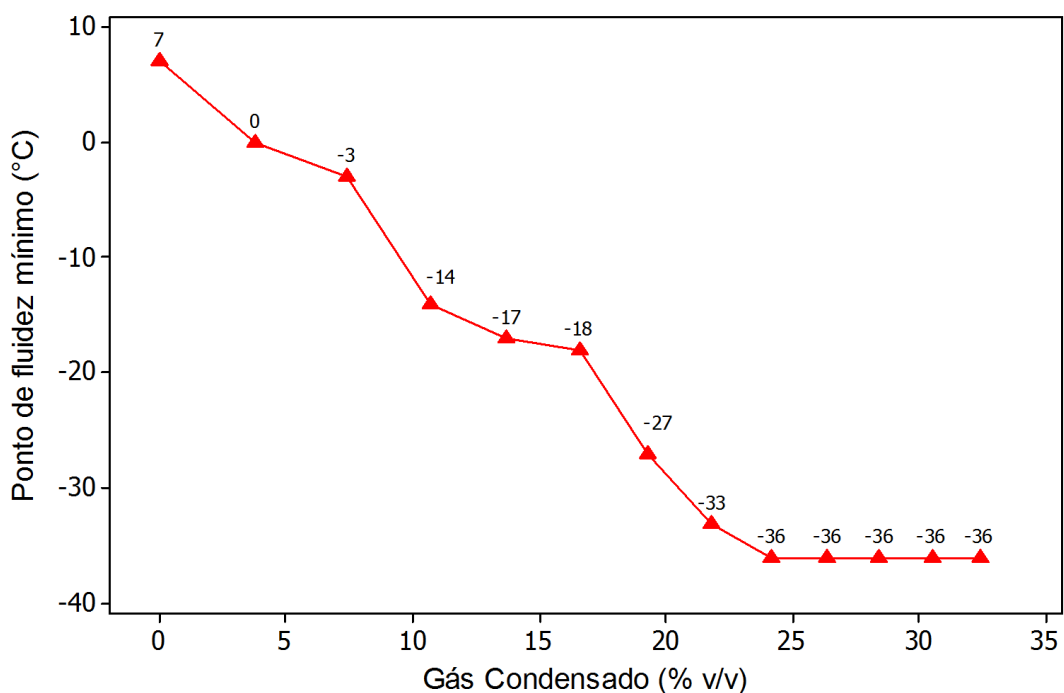


**Figura 29.** Variação do ponto de fluidez mínimo com adição de condensado (óleo C).

As figuras 30 e 31 apresentam os resultados de ponto de fluidez para a amostra D. Foi observado uma variação total de 46 °C no ponto de fluidez máximo (de 10 °C até -36 °C). Já o ponto de fluidez mínimo apresentou uma variação de 43 °C (de 7 °C até -36 °C).



**Figura 30.** Variação do ponto de fluidez máximo com adição de gás condensado (óleo D).

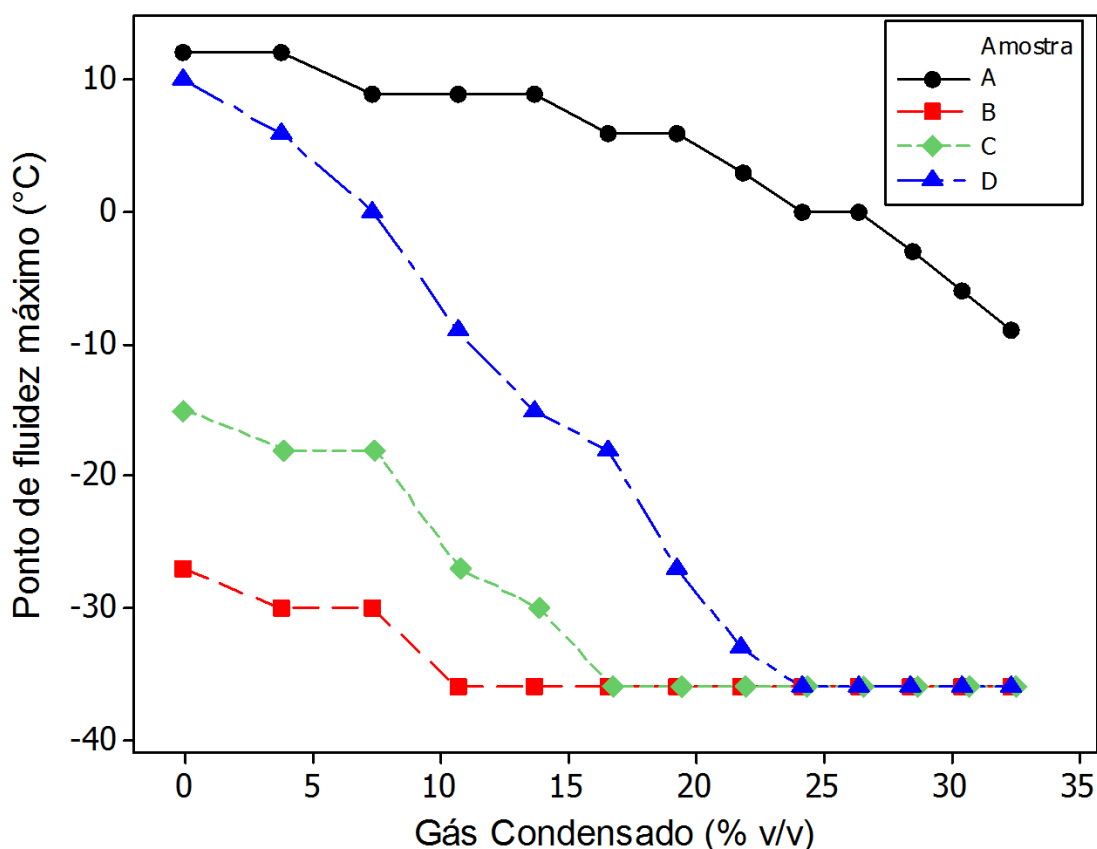


**Figura 31.** Variação do ponto de fluidez mínimo com adição de gás condensado (óleo D).



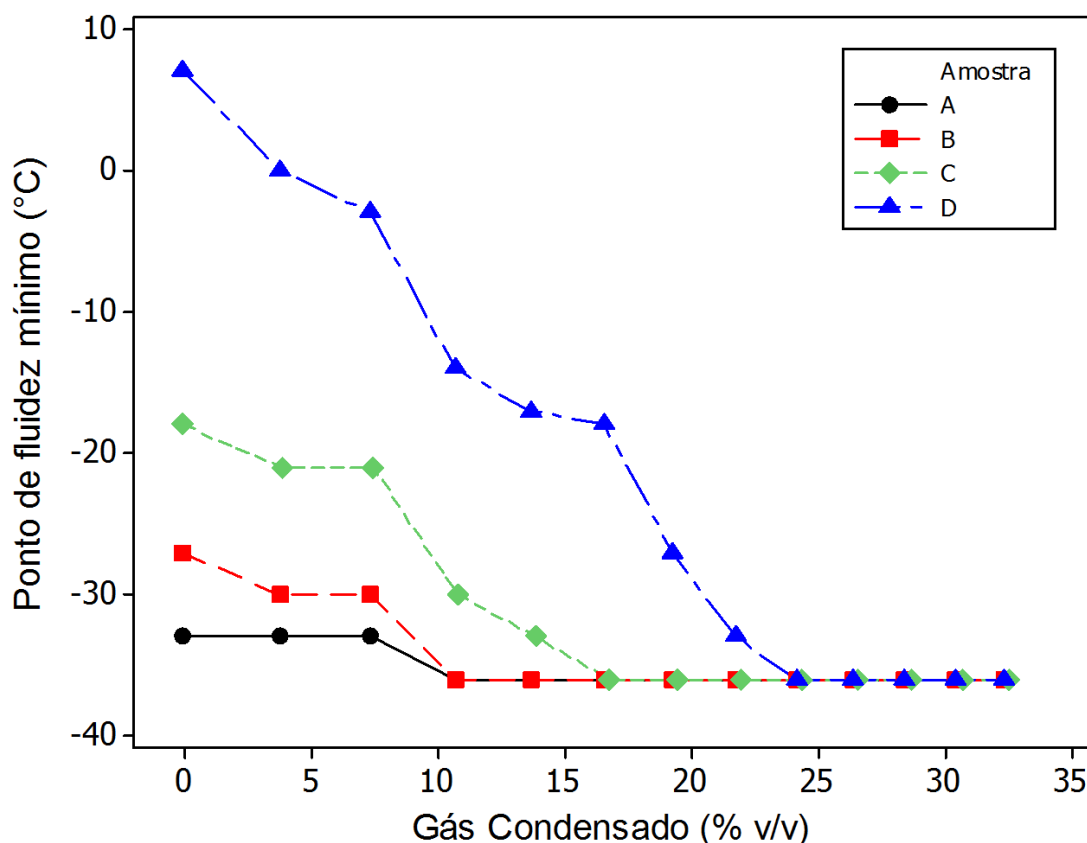
A figura 32 contém os dados de ponto de fluidez máximo dos quatro óleos plotados no mesmo gráfico. Entre todos os óleos analisados, o que apresentou o maior ponto de fluidez máximo foi o óleo A (12 °C), seguido pelo óleo D (10 °C).

Observou-se que o óleo D foi o que apresentou a maior variação total no ponto de fluidez máximo, se comparado aos outros óleos. E é importante destacar que este óleo não apenas apresentou a maior variação no ponto de fluidez como também atingiu de forma bem mais rápida – foi necessário apenas a adição de condensado até a concentração de 10,7 % v/v para se reduzir o ponto de fluidez em 19 °C. Este resultado é muito importante uma vez que o óleo D, por ser a amostra de óleo mais pesada, é a que necessita de maiores cuidados na hora de seu processamento. Portanto, uma redução no ponto de fluidez deste óleo garantiria uma melhor fluidez deste óleo e isto pode ser alcançado pela adição de gás condensado ao mesmo.



**Figura 32.** Evolução do ponto de fluidez máximo de todos os óleos analisados com a adição de gás condensado.

Apesar das amostras A e D terem apresentado a maior variação total, o declínio do ponto de fluidez máximo foi muito mais acentuado na amostra D. As amostras B e C já apresentaram um ponto de fluidez máximo muito próximo ao valor limite que pode ser mensurado pelo método utilizado, e, assim, seria precipitado tirar conclusões a respeito da comparação entre essas amostras e as amostras A e D.



**Figura 33.** Evolução do ponto de fluidez mínimo com a adição de condensado nos óleos analisados.

A figura 33 contém os resultados da evolução do ponto de fluidez mínimos dos quatro óleos estudados. Analisando estes resultados foi possível observar que a amostra D foi a que apresentou o maior ponto de fluidez mínimo (7 °C) ficando bem acima das amostras A, B e C. Destaca-se que o óleo D (assim como no ponto de fluidez máximo) foi o que apresentou maior variação total no seu ponto de fluidez mínimo, chegando a reduzir 21 °C com apenas 10,7 % v/v de condensado. Traçando uma reta que contenha aproximadamente os primeiros três a quatro pontos plotados foi possível observar que a amostra D foi a que apresentou a maior taxa de declínio no seu ponto de fluidez, ou seja, comparando os óleos numa mesma concentração

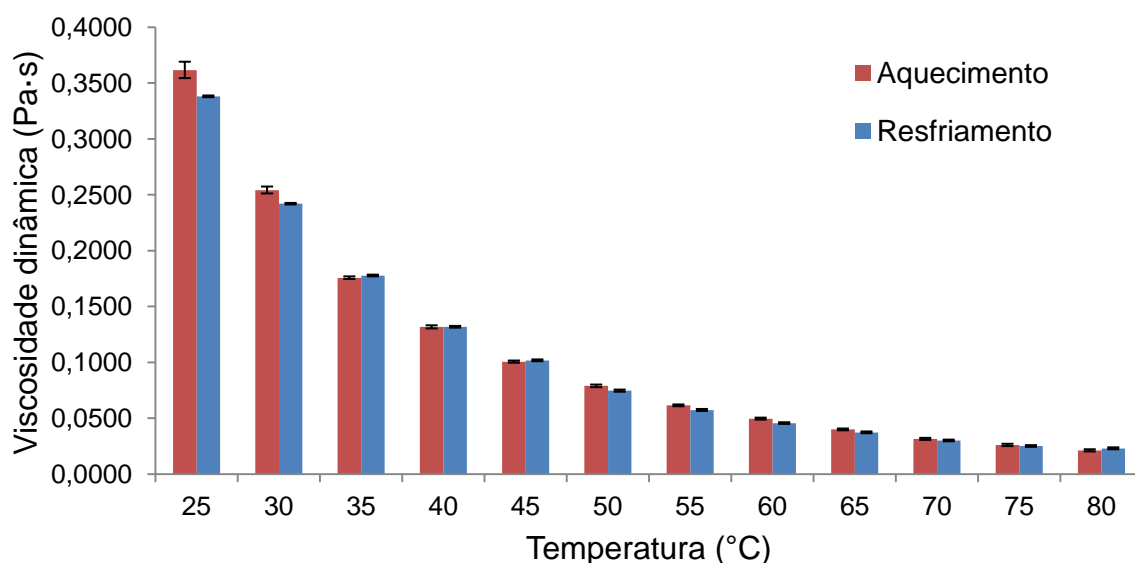
de condensado, o óleo D foi o que apresentou uma maior redução no ponto de fluidez mínimo.

Através das observações dos resultados do ponto de fluidez máximo e mínimo para os óleos estudados, observou-se que a adição de gás condensado foi eficiente para redução dos pontos de fluidez dos mesmos, demonstrando, assim, a boa eficiência do gás condensado com objetivo de redução dos pontos de fluidez desses óleos.

### **5.5 Perfis de viscosidade dinâmica de óleos pesados quando submetidos a um gradiente de temperatura**

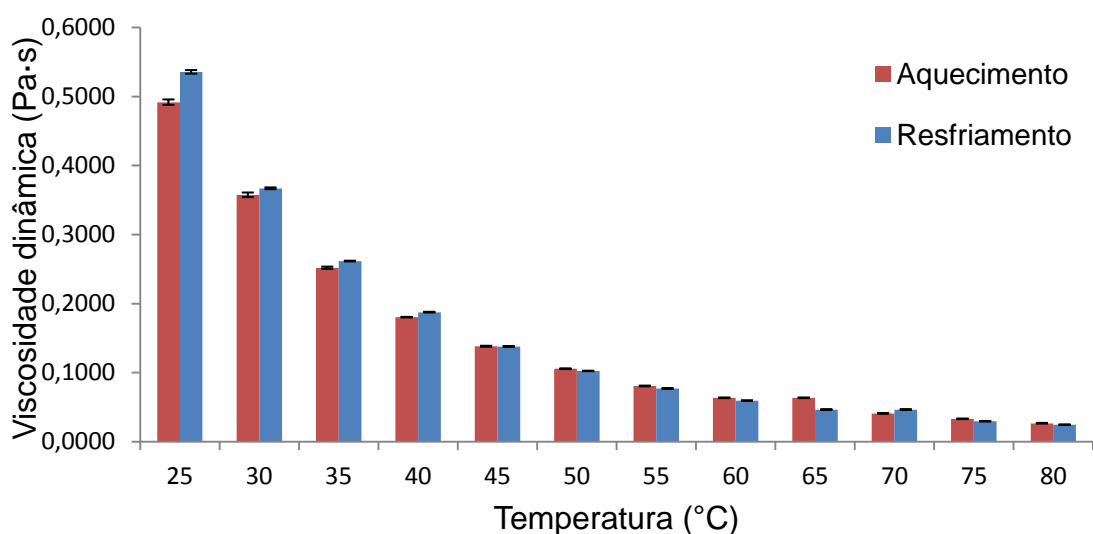
As figuras 34, 35, 36 e 37 contêm os resultados do comportamento da viscosidade dinâmica dos óleos A, B, C e D, respectivamente, quando submetidos a variações na sua temperatura.

O objetivo de se realizar duas varreduras de gradiente de temperatura (aquecimento e resfriamento) foi investigar se haveria diferença nos valores de viscosidade dinâmica medidas durante os dois processos. Ou seja, verificar se o fato de submeter o óleo a um rápido aquecimento e posteriormente reduzir a sua temperatura gradualmente, e, tomando as medidas das viscosidades (processo de resfriamento), forneceria valores diferentes dos obtidos durante o processo de aquecimento.



**Figura 34.** Perfil de viscosidade dinâmica do óleo A quando submetido a um gradiente de temperatura.

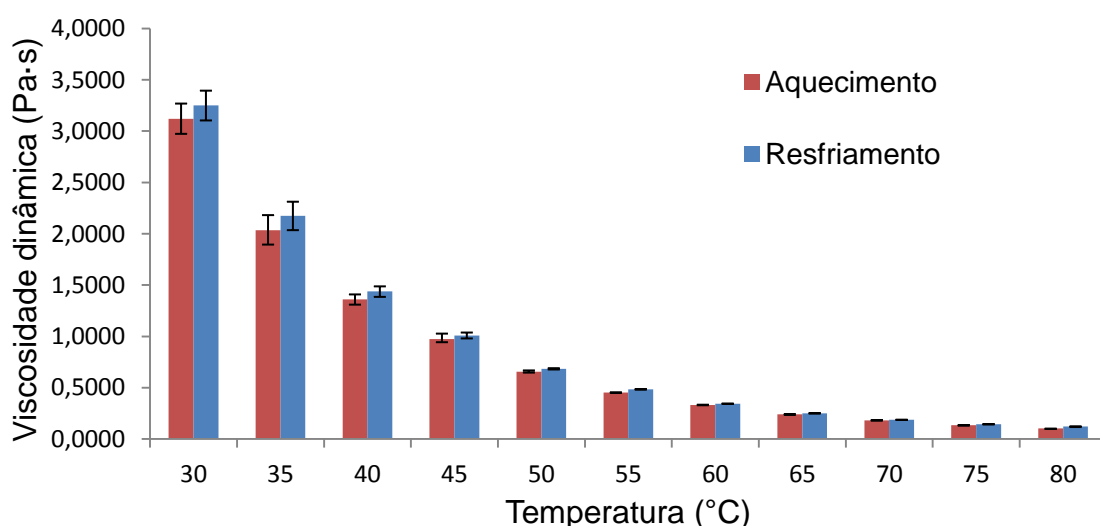
Na figura 34 foi possível observar o comportamento da viscosidade dinâmica do óleo A, que nas temperaturas de 25 e 30 °C apresentou um pequeno desvio nos valores de viscosidade entre os processos de aquecimento e resfriamento. Já para as temperaturas superiores a 30 °C o perfil térmico não forneceu diferenças significativas entre os valores das viscosidades. Para este mesmo óleo um aumento de temperatura de 20 °C possibilitou uma redução percentual de aproximadamente 71% do valor da viscosidade inicial (viscosidade à 25 °C).



**Figura 35.** Perfil de viscosidade dinâmica do óleo B quando submetido a um gradiente de temperatura.

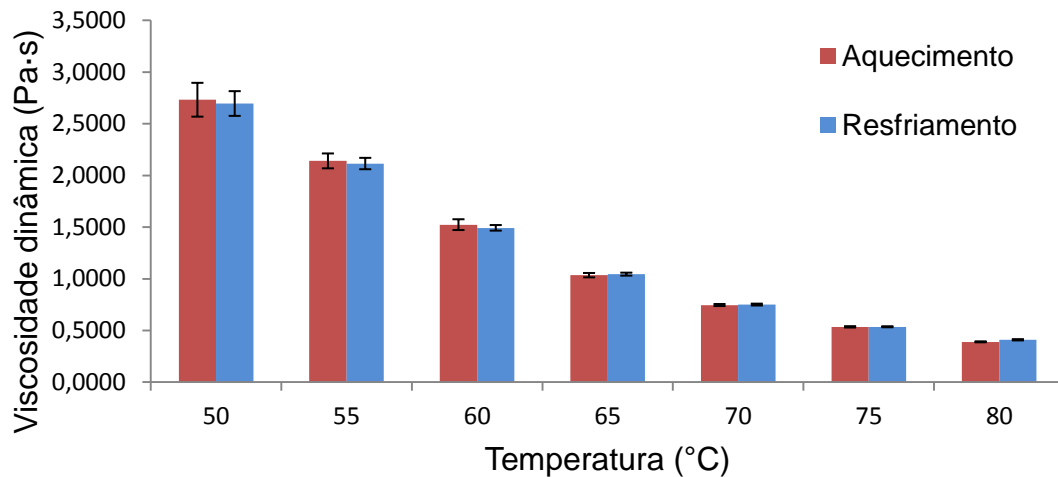
Foi observado no óleo B (figura 35) que o maior desvio entre as tomadas de viscosidade ocorreu na temperatura de 25 °C. Para as outras temperaturas não houve uma diferença significativa entre as medidas da viscosidade. Para este mesmo óleo, um aumento de 20 °C na temperatura do mesmo promoveu uma redução da viscosidade em cerca de 73% da viscosidade inicial.

Foi observado no óleo C (figura 36) uma diferença nos valores de viscosidade entre as temperaturas de 30 e 35 °C. Para temperaturas superiores essa diferença não foi relevante. Um aumento de 20 °C promoveu uma redução de 79% em relação à viscosidade à temperatura de 30 °C.



**Figura 36.** Perfil de viscosidade dinâmica do óleo C quando submetido a um gradiente de temperatura.

Para o óleo D (figura 37), assim como para o óleo C, não houve diferenças entre as medições da viscosidade nos dois processos analisados. O aumento da temperatura em 20 °C fez com que a viscosidade reduzisse a 77% do valor medido à 50 °C.

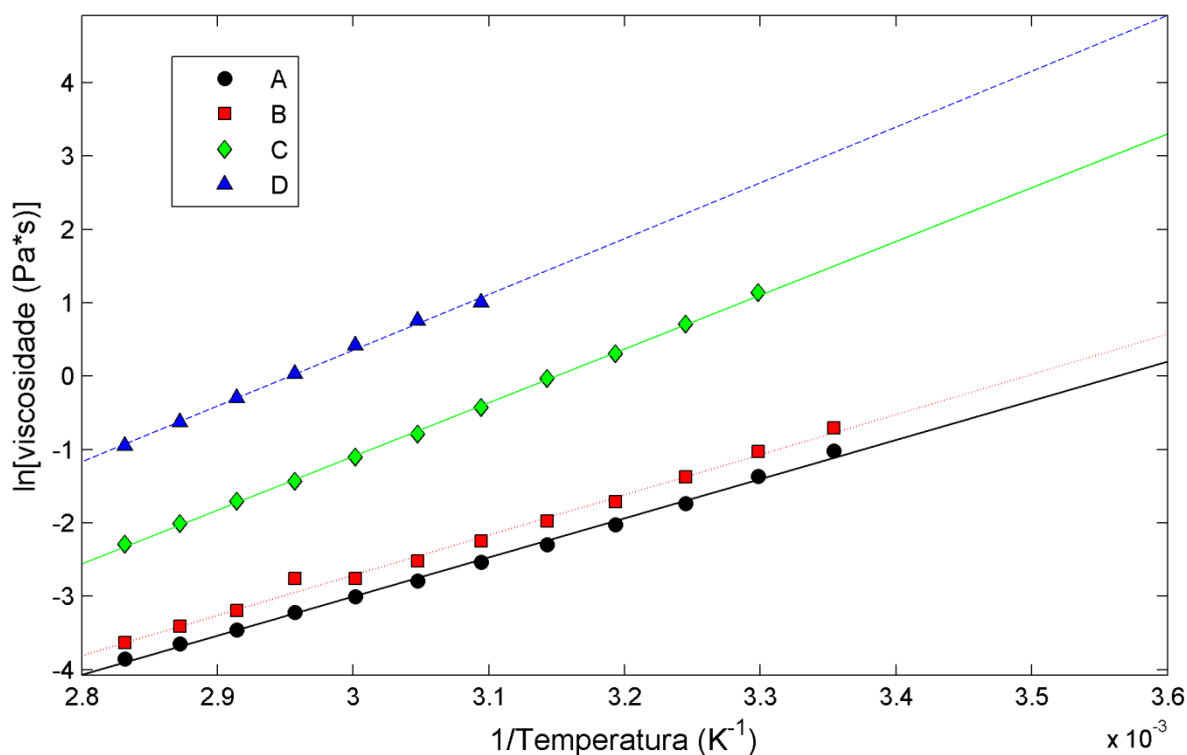


**Figura 37.** Perfil de viscosidade dinâmica do óleo D quando submetido a um gradiente de temperatura.

Comparando os resultados obtidos para cada óleo foi possível observar que a elevação da temperatura em torno de 20 °C promove uma redução acentuada da viscosidade destes óleos (em torno de 70 a 77% de redução da viscosidade) e, a partir desta elevação, a viscosidade continua a reduzir, porém, de forma mais atenuada. Este resultado é importante uma vez que elevar a temperatura excessivamente com o objetivo de se reduzir a viscosidade do óleo pode significar custos energéticos desnecessários para o processo como um todo.

Ainda com a intenção de se melhor conhecer o efeito da temperatura sobre a viscosidade dinâmica dos óleos pesados, foi elaborado um modelo para previsão da variação da viscosidade com a variação da temperatura baseado num modelo típico de Arrhenius dado pela equação 8.

$$\ln(\mu) = \ln(\mu_0) + \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) = c_0 + c_1 \left( \frac{1}{T} \right) \quad (8)$$



**Figura 38.** Modelos que descrevem o efeito da temperatura sobre a viscosidade dos óleos analisados.

A figura 38 contém os modelos que correlacionam o inverso da temperatura com o logaritmo natural da viscosidade e os valores dos coeficientes dos modelos estão tabelados na tabela 11. Foi possível observar que todos os modelos apresentaram um coeficiente de determinação maior que 0,99, indicando que eles são eficientes em descrever o efeito da temperatura sobre a viscosidade dos óleos. Os ajustes lineares apresentaram um comportamento bem similar para os óleos A e B, assim como para os óleos C e D. Estes modelos são úteis principalmente para se estimar a viscosidade dos óleos estudados em temperaturas diferentes das que foram realizadas nas análises.

**Tabela 11.** Coeficientes de ajuste e de determinação dos modelos descritos pela equação 8.

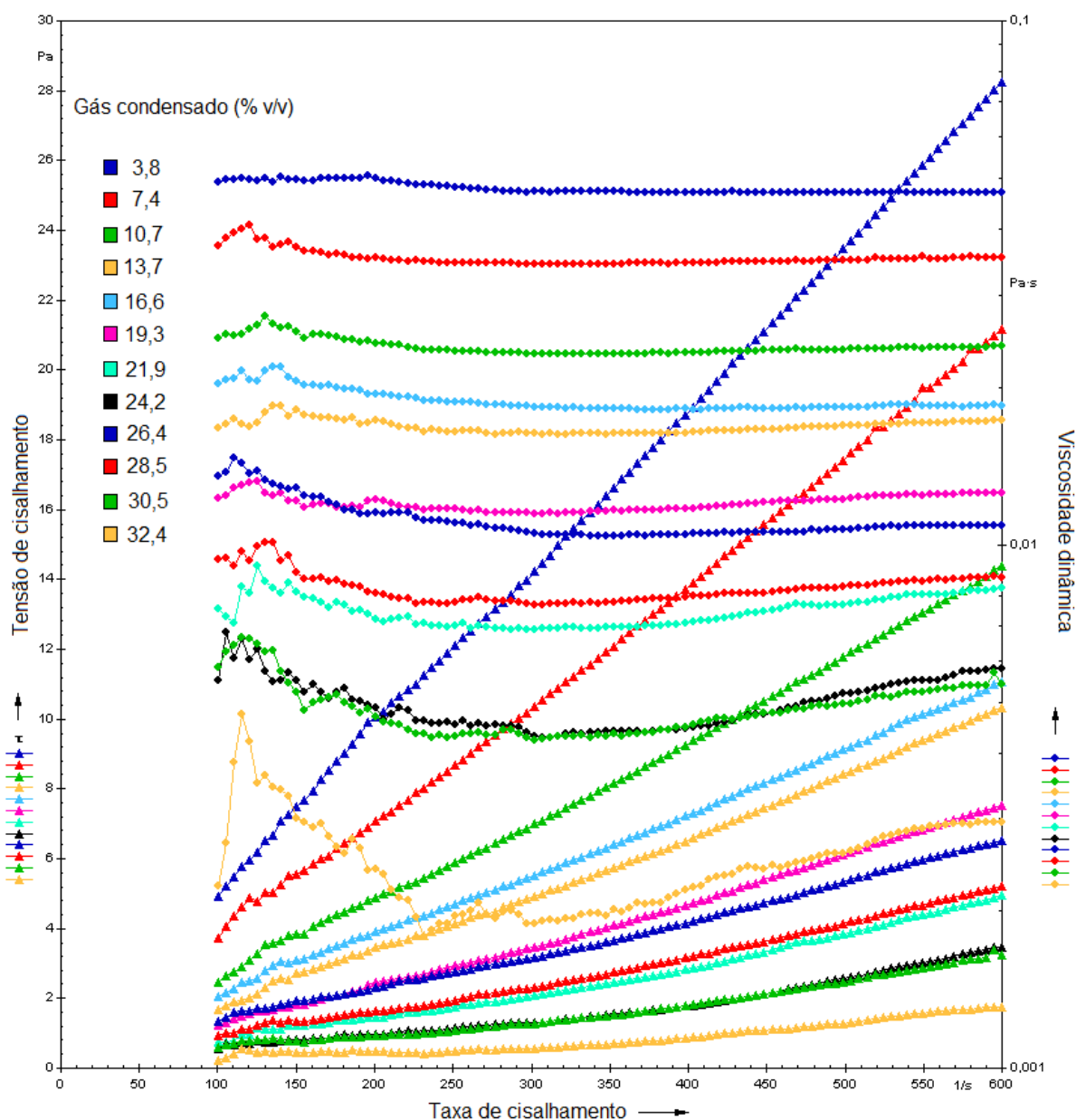
| Óleo | $c_0 \times 10^3$ | $c_1 \times 10^3$ | $R^2$ |
|------|-------------------|-------------------|-------|
| A    | -0.019            | 5.34              | 0.997 |
| B    | -0.019            | 5.48              | 0.994 |
| C    | -0.023            | 7.32              | 0.999 |
| D    | -0.022            | 7.60              | 0.997 |

### 5.6 Perfis de viscosidade dinâmica de óleos pesados com a adição de gás condensado.

Neste item será discutido a influência da adição de gás condensado sobre as quatro amostras de óleos pesados utilizadas durante este estudo. Para cada um dos óleos os resultados a serem apresentados são curvas de fluxo para cada concentração de gás condensado, tabelas contendo as viscosidades médias medidas em cada concentração de condensado e dois gráficos mostrando a variação da viscosidade com a concentração de gás condensado (um 2D e outro 3D).

As Figuras 39, 40, 41 e 42 apresentam os resultados das viscosidades dinâmicas medidas em cada um dos 100 pontos (marcada com um círculo) e também as curvas de fluxo para as análises realizadas (marcadas com um triângulo). Quanto mais lineares forem as curvas de fluxo e os dados de viscosidade para cada concentração mais próximo do comportamento newtoniano está a amostra.

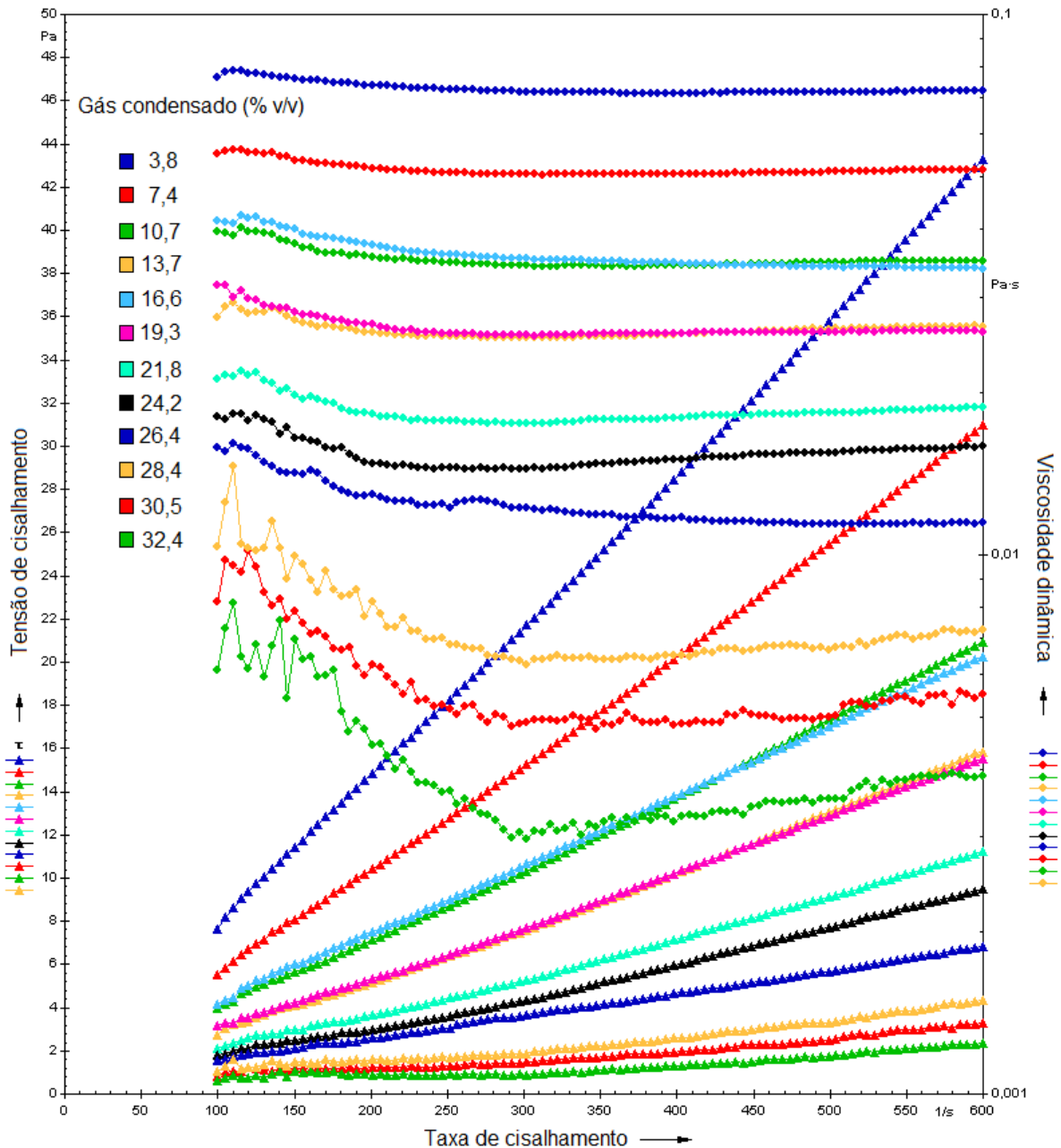




**Figura 39.** Curvas de fluxo e de viscosidade dinâmica em diferentes concentrações de gás condensado (óleo A).

Todas as amostras de óleos apresentaram, para a maioria das concentrações analisadas, um comportamento de fluido newtoniano. Foi também possível observar que assim que a análise reológica se inicia (para os primeiros valores de taxa de cisalhamento) os resultados de viscosidade apresentaram uma pequena oscilação, e com a continuação da análise essas medidas vão se estabilizando.

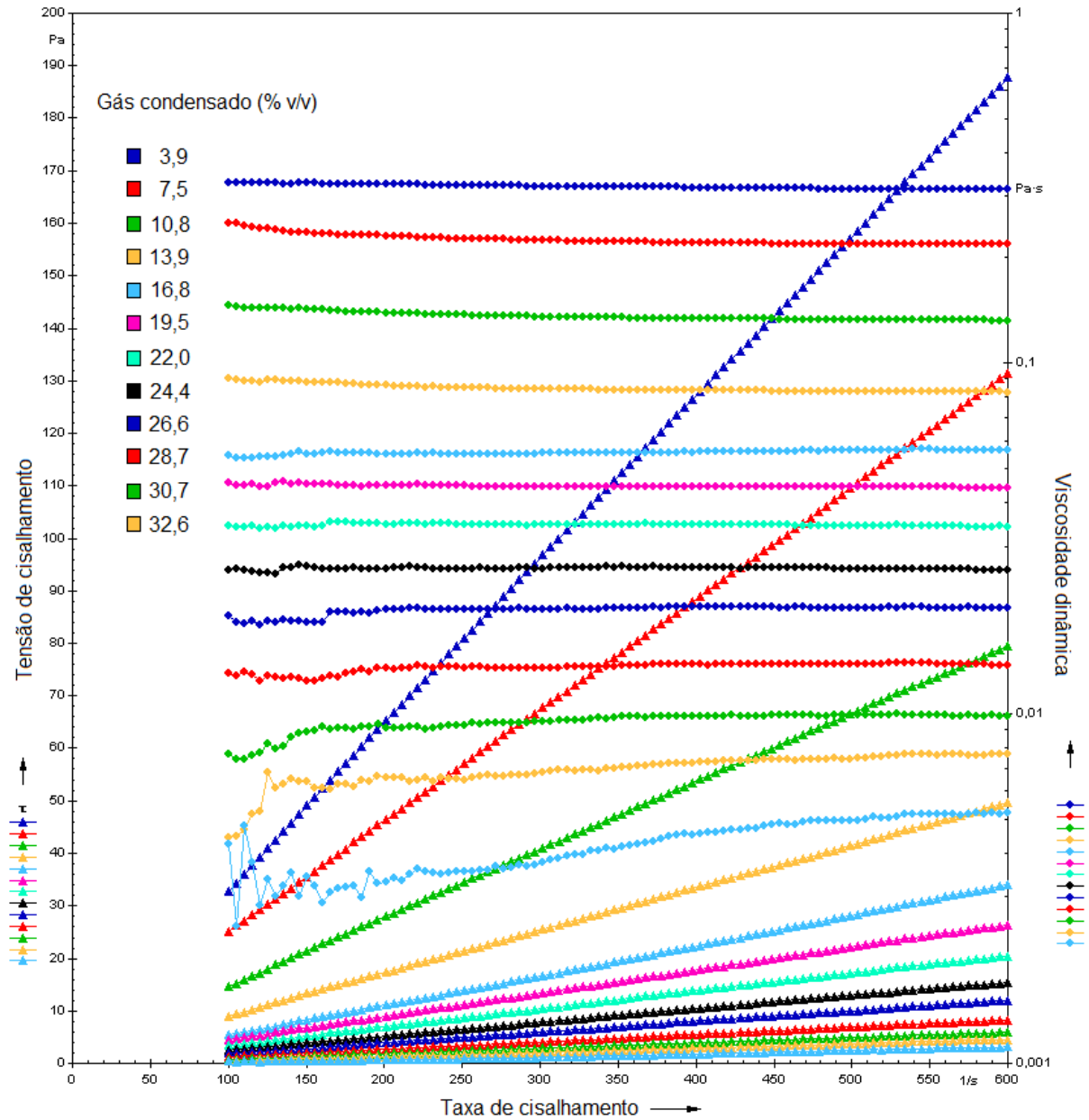
O óleo A apresentou na concentração de 32,4% v/v de condensado uma alteração no seu comportamento newtoniano, que pôde ser observado principalmente nas medidas realizadas à uma taxa de cisalhamento de 100 a 250  $\text{s}^{-1}$ .



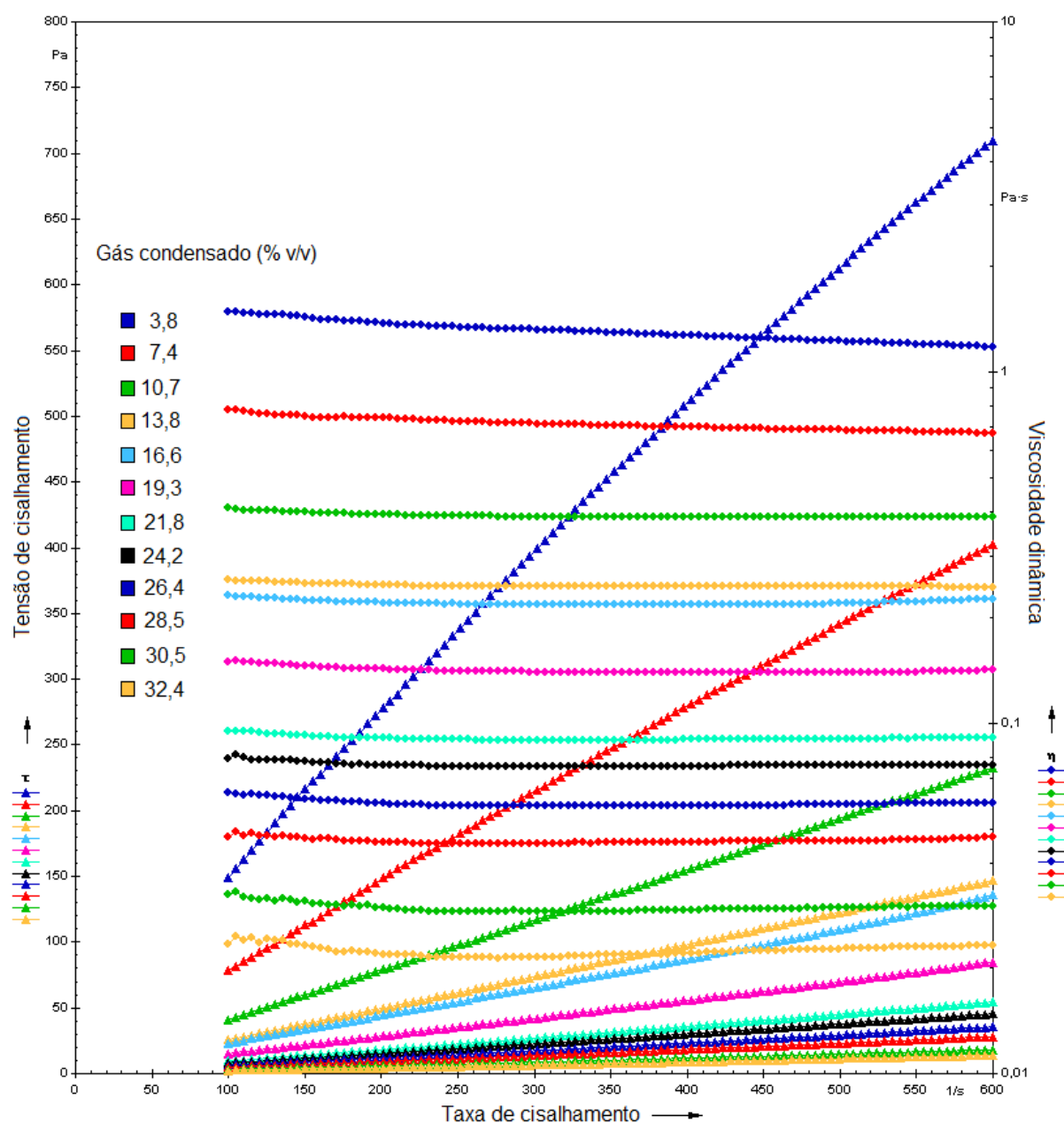
**Figura 40.** Curvas de fluxo e de viscosidade dinâmica em diferentes concentrações de gás condensado (óleo B).

Já o óleo B apresentou um desvio do comportamento newtoniano nas três últimas concentrações de gás condensado (28,4; 30,5; 32,4% v/v). Assim como na amostra

A, esse desvio foi observado mais intensamente entre as taxas de cisalhamento de 100 a 250  $\text{s}^{-1}$ .



**Figura 41.** Curvas de fluxo e de viscosidade dinâmica em diferentes concentrações de gás condensado (óleo C).



**Figura 42.** Curvas de fluxo e de viscosidade dinâmica em diferentes concentrações de gás condensado (óleo D).

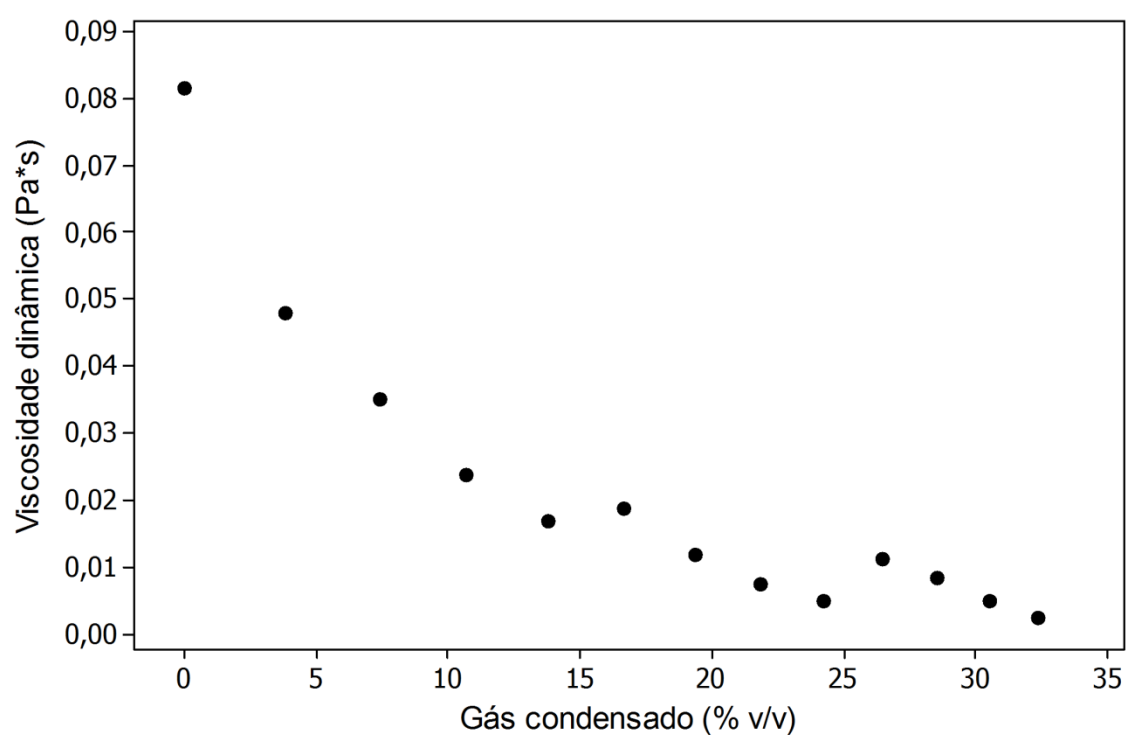
A tabela 12 contém os valores de viscosidade dinâmica para todos os óleos em todas as concentrações de gás condensado adicionado (os valores reportados correspondem à média dos cem pontos medidos em cada análise). Com a finalidade de se computar os resultados das quatro amostras de óleo em uma única tabela os valores de concentração do gás condensado foram aproximados para algumas amostras em certas concentrações. Nenhum arredondamento na concentração de condensado foi superior a uma ordem de grandeza igual a 0,2.

**Tabela 12.** Compilação de todos os resultados de viscosidade dinâmica obtidos para os quatro óleos estudados, em diferentes concentrações de gás condensado.

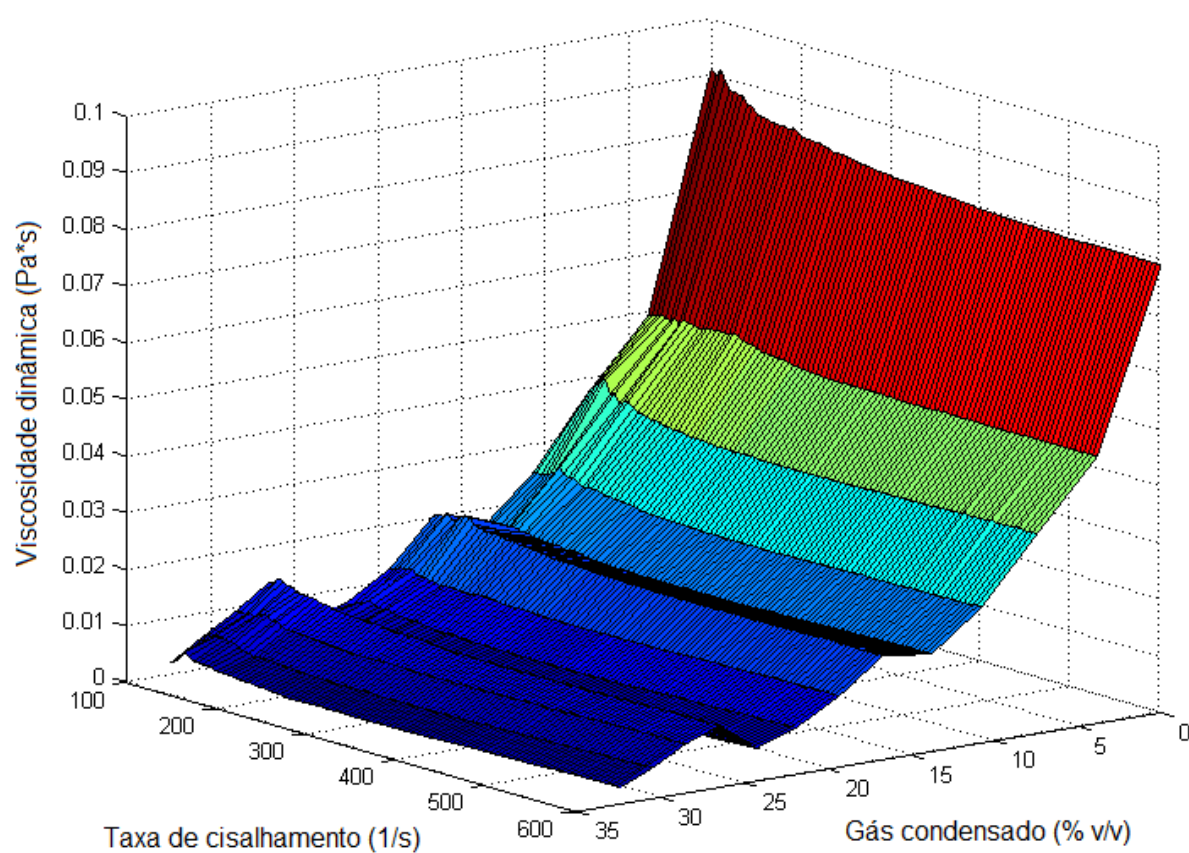
| Gás condensado<br>(% v/v) | Viscosidade dinâmica à 50°C (Pa s) |        |        |        |
|---------------------------|------------------------------------|--------|--------|--------|
|                           | Óleo A                             | Óleo B | Óleo C | Óleo D |
| 0                         | 0,0815                             | 0,1055 | 0,3195 | 2,7319 |
| 3,8                       | 0,0479                             | 0,0728 | 0,2254 | 1,3087 |
| 7,4                       | 0,0352                             | 0,0516 | 0,1363 | 0,7113 |
| 10,7                      | 0,0238                             | 0,0352 | 0,0848 | 0,3908 |
| 13,8                      | 0,0168                             | 0,0260 | 0,0556 | 0,2465 |
| 16,6                      | 0,0188                             | 0,0358 | 0,0445 | 0,2203 |
| 19,3                      | 0,0120                             | 0,0263 | 0,0345 | 0,1411 |
| 21,9                      | 0,0075                             | 0,0184 | 0,0259 | 0,0904 |
| 24,2                      | 0,0050                             | 0,0154 | 0,0259 | 0,0759 |
| 26,4                      | 0,0111                             | 0,0123 | 0,0135 | 0,0589 |
| 28,5                      | 0,0083                             | 0,0074 | 0,0094 | 0,0461 |
| 30,5                      | 0,0049                             | 0,0057 | 0,0094 | 0,0297 |
| 32,4                      | 0,0025                             | 0,0040 | 0,0042 | 0,0224 |

Agora será analisado o comportamento da viscosidade dinâmica de cada óleo individualmente, frente à adição de gás condensado e, posteriormente, os mesmos serão analisados em conjunto a fim de comparar o comportamento entre os óleos.

As figuras 43 e 44 contêm o perfil de redução da viscosidade dinâmica do óleo A com a adição de condensado. Foi possível observar que a viscosidade da amostra decaiu para a maioria das concentrações de condensado analisadas. Porém, nas concentrações de 16,7 e 26,8% v/v de condensado, o óleo A apresentou um pequeno aumento na viscosidade dinâmica em comparação com as viscosidades tomadas nas concentrações imediatamente anteriores a essas. Este comportamento anômalo pode ser devido a alguma interação química entre o gás condensado e o óleo nessas concentrações, e um estudo detalhado das interações entre condensado e óleo seria necessário para se tentar explicar este comportamento.



**Figura 43.** Viscosidade dinâmica à 50 °C *versus* concentração de gás condensado (óleo A).



**Figura 44.** Gráfico de superfície 3D contendo o perfil de viscosidade dinâmica à 50 °C (óleo A).

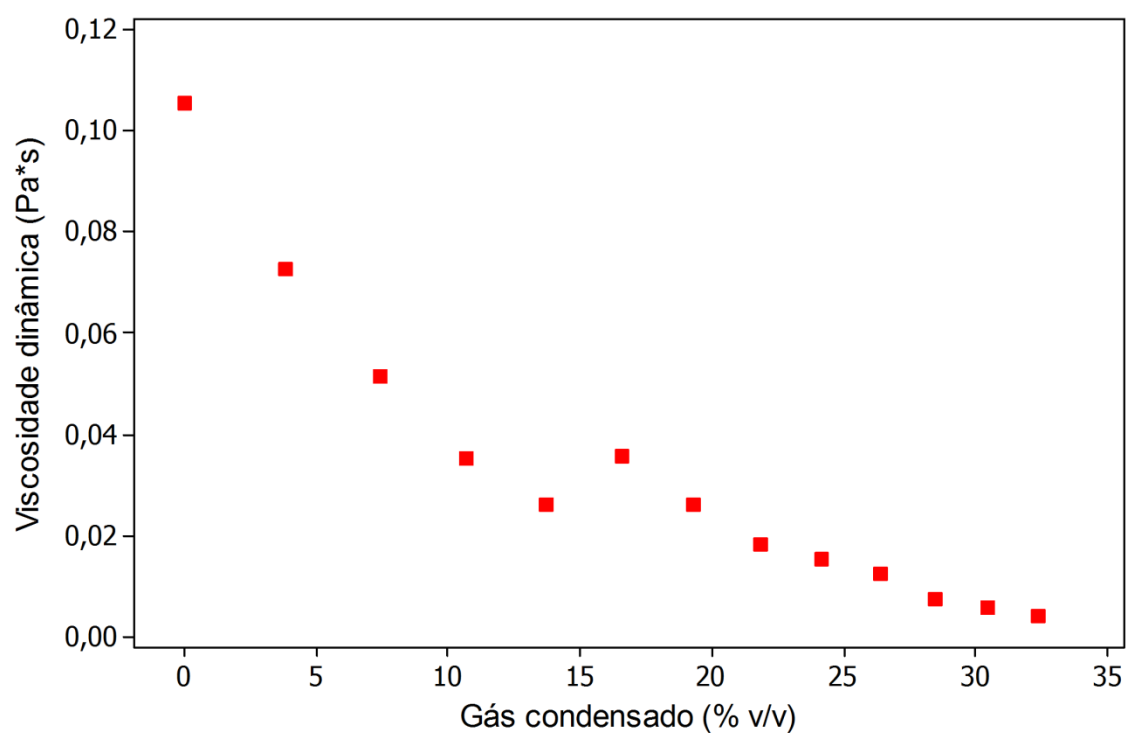
**Tabela 13.** Redução percentual da viscosidade dinâmica do óleo A.

| <b>Óleo A</b>                 |                                   |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Gás condensado (% v/v)</b> | <b>Redução da viscosidade (%)</b> |
| 0,0                           | 0,0                               |
| 3,8                           | 41,3                              |
| 7,4                           | 56,8                              |
| 10,7                          | 70,7                              |
| 13,7                          | 79,4                              |
| 16,6                          | 76,9                              |
| 19,3                          | 85,3                              |
| 21,9                          | 90,8                              |
| 24,2                          | 93,9                              |
| 26,4                          | 86,3                              |
| 28,5                          | 89,9                              |
| 30,5                          | 94,0                              |
| 32,4                          | 97,0                              |

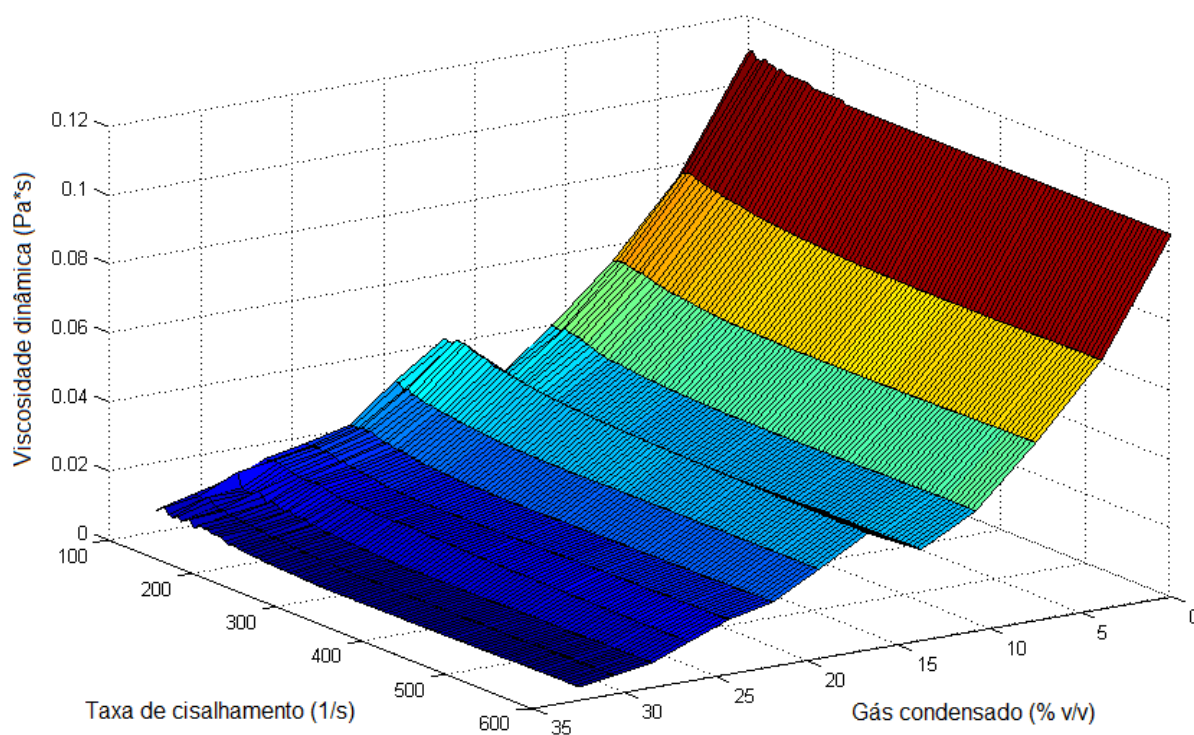
A tabela 13 contém os percentuais de redução da viscosidade do óleo A para cada uma das concentrações de gás condensado adicionado. Na concentração de 13,7% v/v de condensado foi alcançada uma redução de 79,4% na viscosidade (em relação à viscosidade do óleo cru sem adição de condensado). Na concentração máxima analisada foi possível reduzir a viscosidade do óleo em 97%.

Os resultados obtidos para o óleo B (figuras 45 e 46) mostram que ocorreu uma redução da viscosidade para todas as concentrações de gás condensado analisadas, exceto para a concentração de 16,6%, onde foi verificado um aumento da viscosidade em relação ao ponto anterior. Como nos resultados para o óleo A, esse aumento na viscosidade pode ser devido a alguma interação específica entre o gás condensado e óleo nesta concentração.

Na Tabela 14 é possível verificar as reduções percentuais de viscosidade para o óleo B. Na concentração de 13,7% v/v de condensado obteve-se uma redução de viscosidade igual a 75,3% em relação à viscosidade do óleo cru. Na concentração de 32,4% v/v foi possível reduzir a viscosidade a 96,2% do seu valor original.



**Figura 45.** Viscosidade dinâmica à 50 °C *versus* concentração de gás condensado (óleo B).



**Figura 46.** Gráfico de superfície 3D contendo o perfil de viscosidade dinâmica à 50 °C (óleo B).



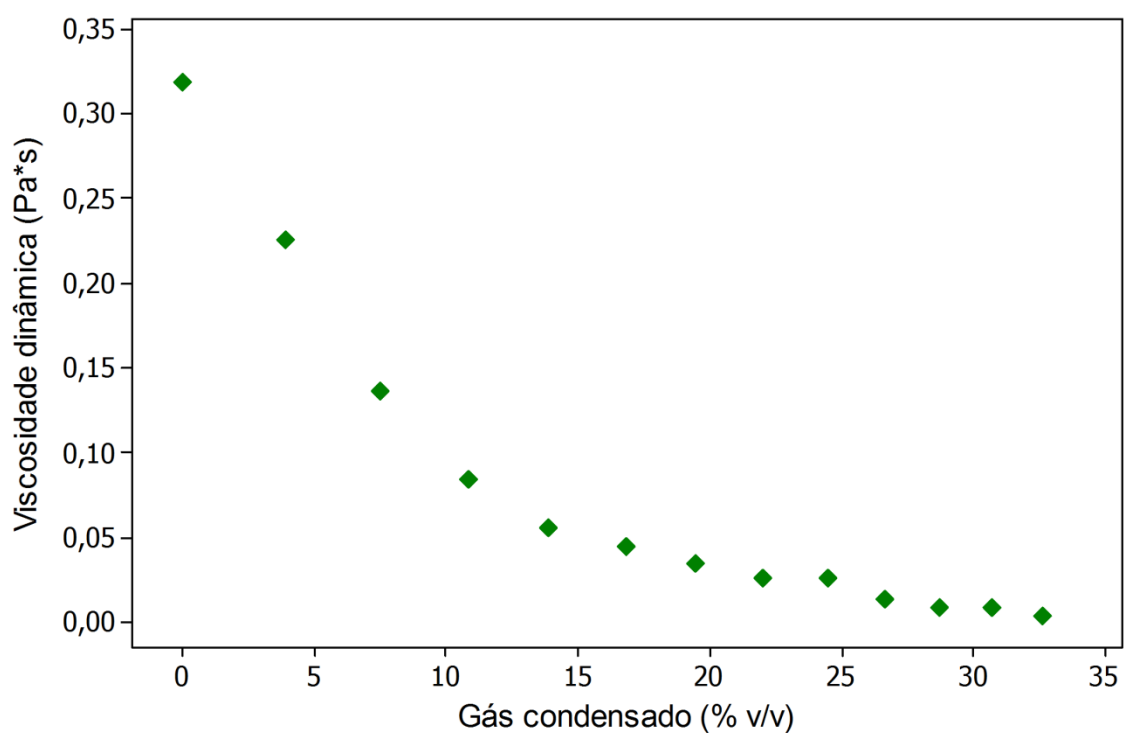
**Tabela 14.** Redução percentual da viscosidade dinâmica do óleo B.

| <b>Óleo B</b>                 |                                   |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Gás condensado (% v/v)</b> | <b>Redução da viscosidade (%)</b> |
| 0,0                           | 0,0                               |
| 3,8                           | 31,0                              |
| 7,4                           | 51,1                              |
| 10,7                          | 66,6                              |
| 13,7                          | 75,3                              |
| 16,6                          | 66,0                              |
| 19,3                          | 75,1                              |
| 21,8                          | 82,5                              |
| 24,2                          | 85,4                              |
| 26,4                          | 88,3                              |
| 28,4                          | 93,0                              |
| 30,5                          | 94,6                              |
| 32,4                          | 96,2                              |

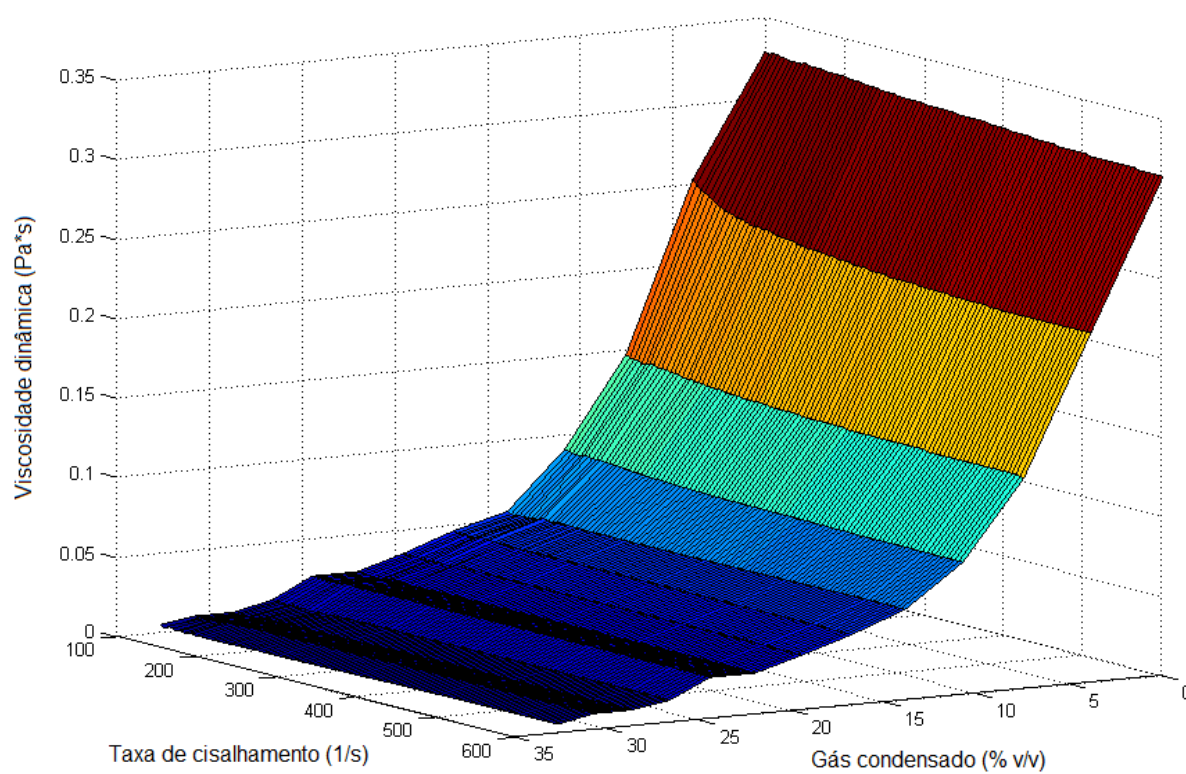
Os resultados obtidos para o óleo C (figuras 47 e 48) apontam que a adição de gás condensado promoveu uma redução da viscosidade dinâmica deste óleo desde a primeira até a última concentração de gás condensado analisadas neste estudo. A tabela 15 mostra que para uma concentração de condensado igual 13,9% v/v, foi alcançada uma viscosidade 82,6% menor que a viscosidade do óleo sem o solvente. Na concentração máxima de 32,6% v/v de condensado a redução da viscosidade obtida foi igual a 98,7%.

**Tabela 15.** Redução percentual da viscosidade dinâmica do óleo C.

| <b>Óleo C</b>                 |                                   |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Gás condensado (% v/v)</b> | <b>Redução da viscosidade (%)</b> |
| 0,0                           | 0,0                               |
| 3,9                           | 29,5                              |
| 7,5                           | 57,3                              |
| 10,8                          | 73,5                              |
| 13,9                          | 82,6                              |
| 16,8                          | 86,1                              |
| 19,5                          | 89,2                              |
| 22,0                          | 91,9                              |
| 24,4                          | 91,9                              |
| 26,6                          | 95,8                              |
| 28,7                          | 97,0                              |
| 30,7                          | 97,0                              |
| 32,6                          | 98,7                              |



**Figura 47.** Viscosidade dinâmica à 50 °C *versus* concentração de gás condensado (Óleo C).



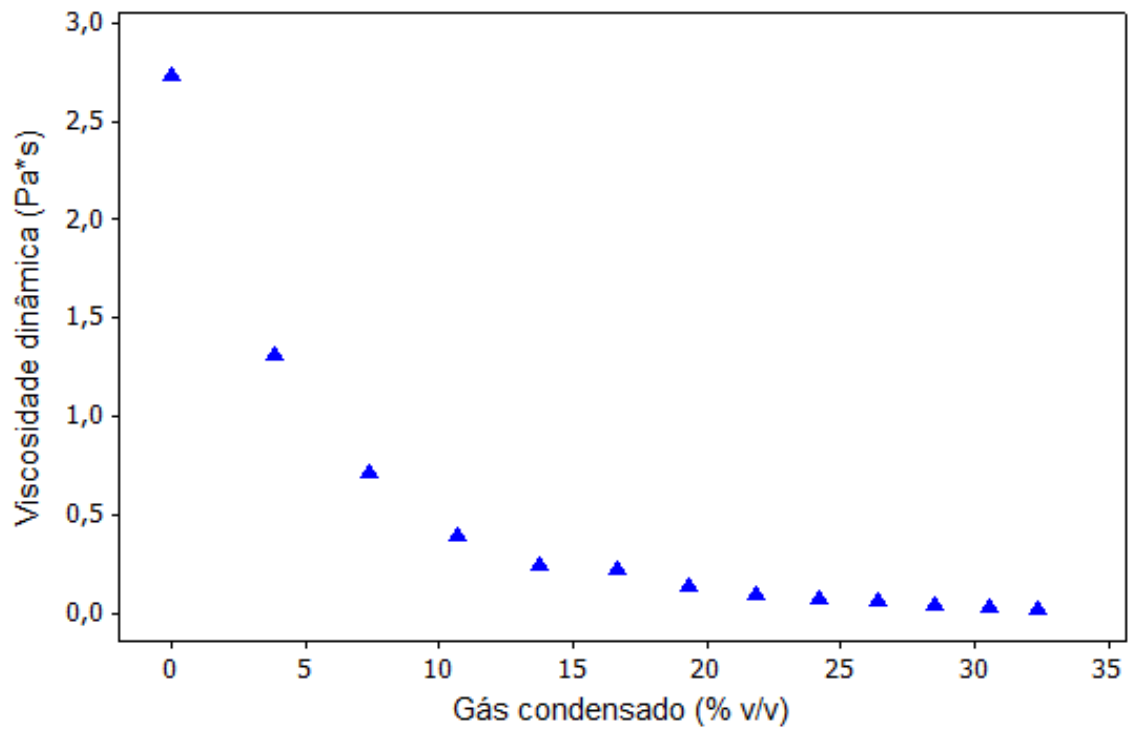
**Figura 48.** Gráfico de superfície 3D contendo o perfil de viscosidade dinâmica à 50 °C (óleo C).

A amostra de óleo D, conforme pode ser visto nas figuras 49 e 50, apresentou uma redução da sua viscosidade dinâmica para todas as concentrações de gás condensado adicionadas à mesma. Na tabela 16 é possível notar que para uma concentração de 13,8% de condensado obteve-se uma redução da viscosidade de 91%. Para a concentração de 32,4% obteve-se uma viscosidade 99,2% inferior à viscosidade da amostra de óleo sem o solvente.

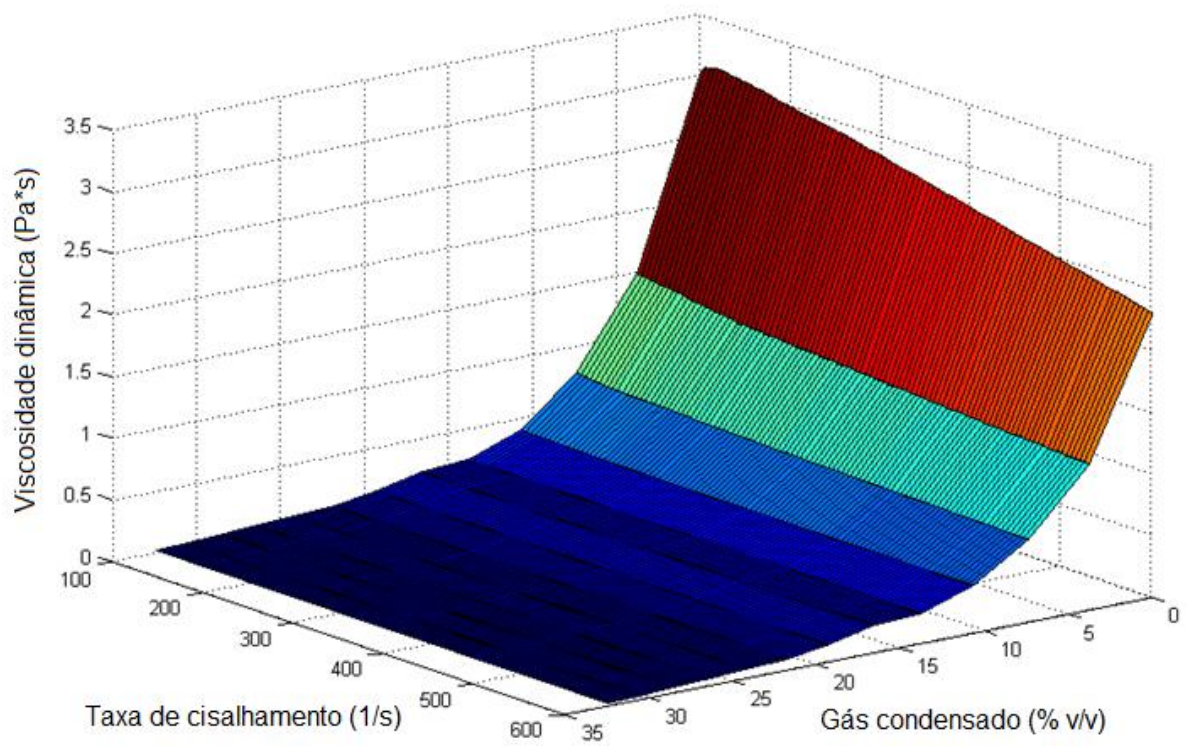
**Tabela 16.** Redução percentual da viscosidade dinâmica do óleo D.

| <b>Óleo D</b>                 |                                   |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| <b>Gás condensado (% v/v)</b> | <b>Redução da viscosidade (%)</b> |
| 0,0                           | 0,0                               |
| 3,8                           | 52,1                              |
| 7,4                           | 74,0                              |
| 10,7                          | 85,7                              |
| 13,8                          | 91,0                              |
| 16,6                          | 91,9                              |
| 19,3                          | 94,8                              |
| 21,8                          | 96,7                              |
| 24,2                          | 97,2                              |
| 26,4                          | 97,8                              |
| 28,5                          | 98,3                              |
| 30,5                          | 98,9                              |
| 32,4                          | 99,2                              |

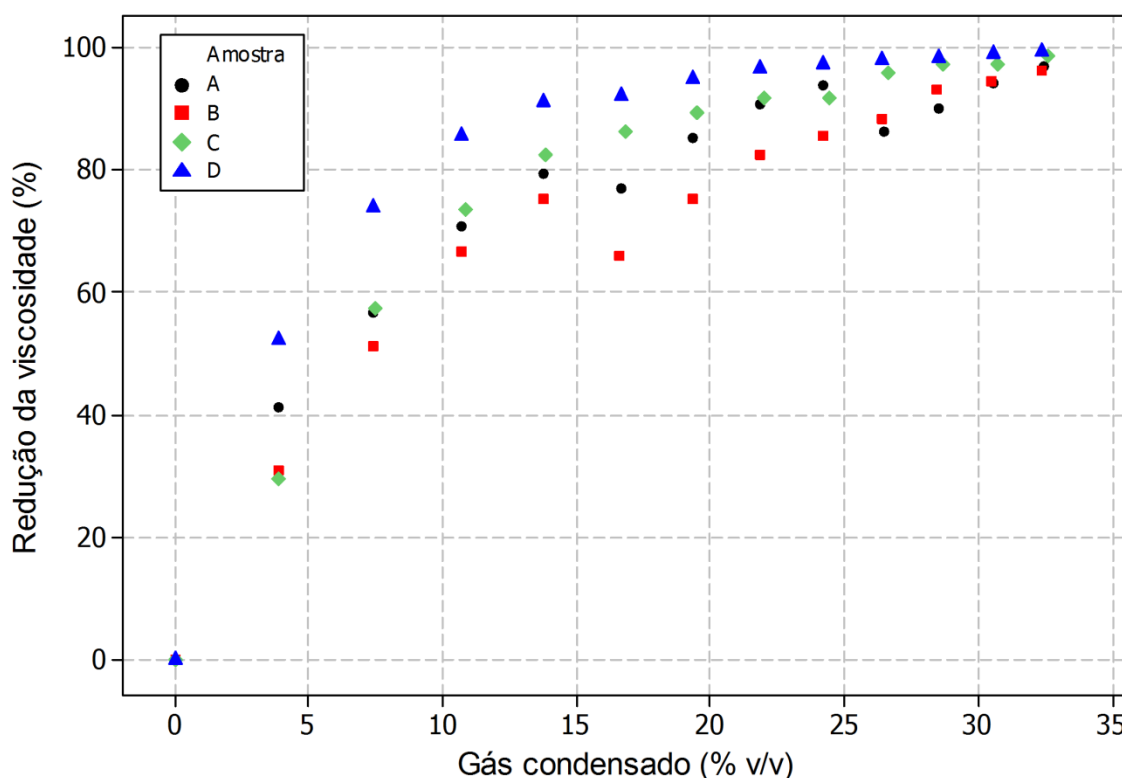
Fazendo a comparação entre o efeito da adição de gás condensado sobre a viscosidade dinâmica dos quatro óleos analisados foi possível constatar que para todos os óleos a adição de gás condensado promoveu uma notável diminuição da viscosidade dos mesmos. Com a adição de condensado até a concentração de aproximadamente 14% v/v a viscosidade reduziu significativamente a valores de 75 a 91% em comparação às viscosidades dos óleos crus, e a partir desta concentração a viscosidade continuou a reduzir, porém, de forma mais atenuada, tendendo a um caráter assintótico. Este resultado é muito útil, uma vez que a adição de condensado acima da concentração de 14% v/v pode significar despesas desnecessárias com o volume de solvente com a finalidade de se reduzir a viscosidade dos óleos.



**Figura 49.** Viscosidade dinâmica à 50 °C *versus* concentração de gás condensado (óleo D).



**Figura 50.** Gráfico de superfície 3D contendo o perfil de viscosidade dinâmica à 50 °C (óleo D).

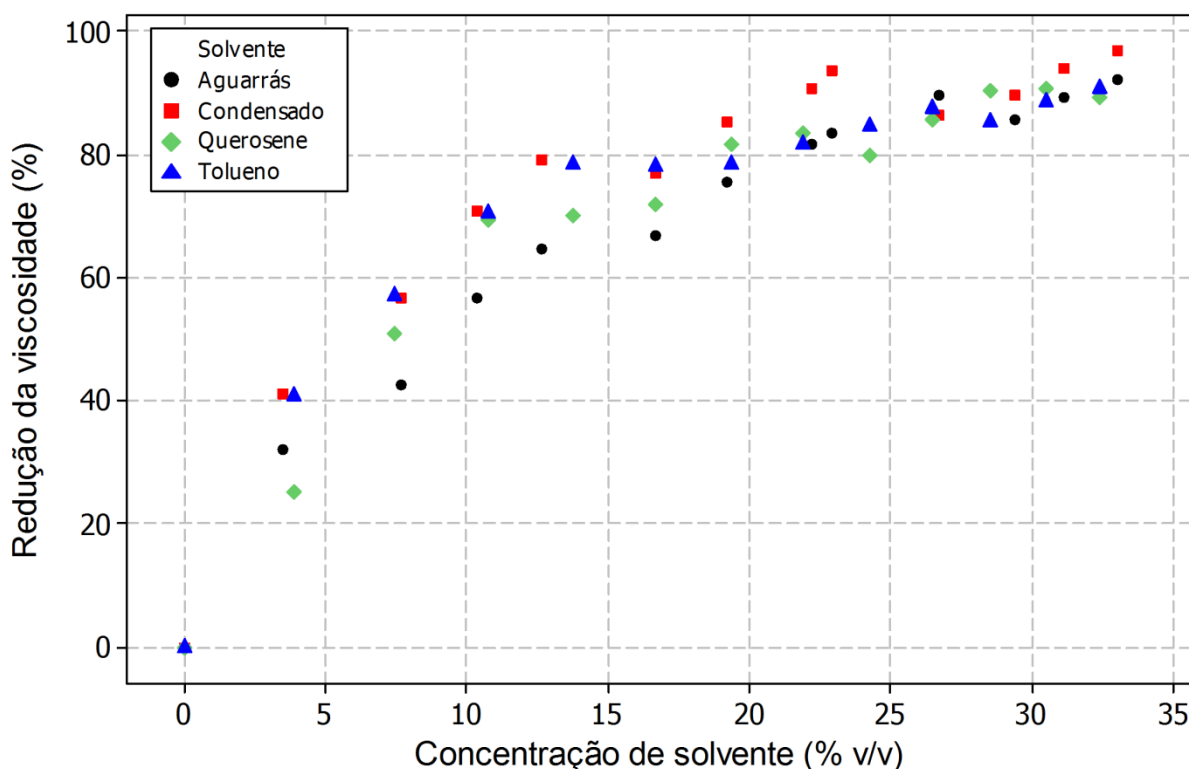


**Figura 51.** Perfil de redução percentual da viscosidade dinâmica dos quatro óleos analisados com a adição de gás condensado.

Com a finalidade de se comparar a eficiência de redução da viscosidade que o gás condensado propiciou aos quatro óleos estudados plotou-se um gráfico contendo redução percentual da viscosidade *versus* teor de condensado, e os resultados podem ser vistos na figura 51. Foi possível observar que comparando os óleos numa mesma concentração de condensado, o óleo mais denso (óleo D) foi o que apresentou os maiores valores de redução de viscosidade percentual, enquanto o óleo B foi o que apresentou os valores mais baixos de redução. É importante destacar que o óleo D não apenas alcançou os maiores resultados de redução de viscosidade como também alcançou esses níveis com menores quantidades de condensado (uma redução de viscosidade de aproximadamente 91%, com apenas 14% v/v de gás condensado). Estes valores comprovam a eficiência do gás condensado como agente redutor da viscosidade dinâmica de óleos pesados com o objetivo de possibilitar/otimizar o seu escoamento ao longo de toda a cadeia produtivas destes petróleos.

### 5.7 Estudo comparativo entre a capacidade de redução de viscosidade do gás condensado e outros solventes orgânicos

As figuras 52, 53, 54 e 55 contêm os resultados obtidos para os efeitos da adição de diferentes solventes orgânicos sobre cada amostra de óleo pesado, separadamente.

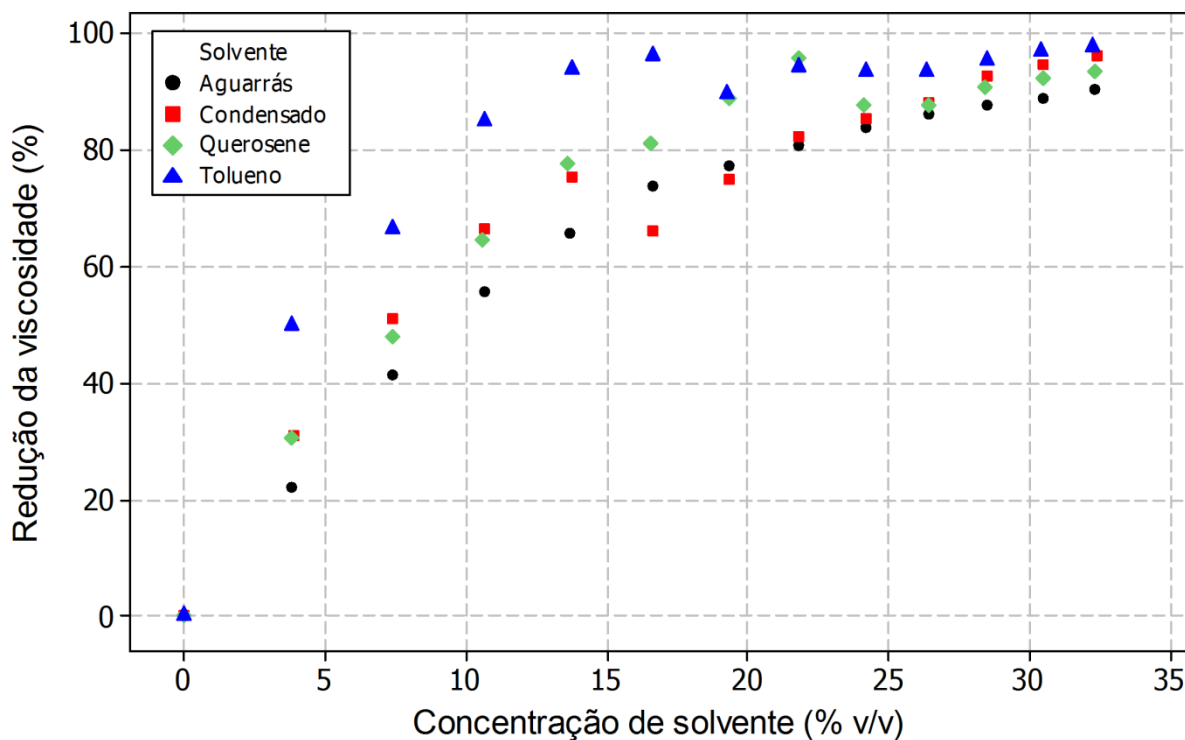


**Figura 52.** Efeito de diferentes solventes orgânicos sobre a redução da viscosidade dinâmica do óleo A.

Os resultados para o óleo A (figura 52) apontaram que o gás condensado e o tolueno apresentaram um comportamento muito semelhante e a maior capacidade de redução da viscosidade do óleo A até a concentração de aproximadamente 15% v/v de solvente. A partir desta concentração o condensado proporcionou uma maior redução da viscosidade para a maioria das concentrações analisadas, se comparado aos outros solventes.

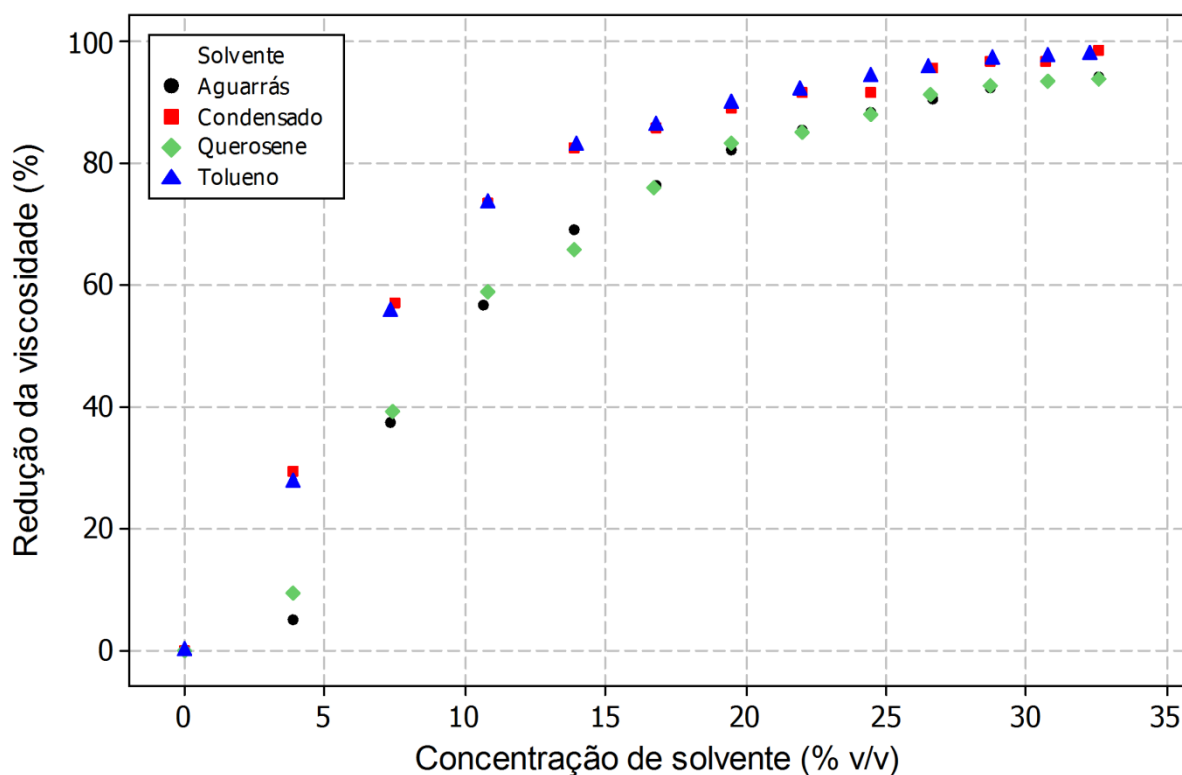
A figura 53 ilustra os efeitos de diferentes solventes sobre o óleo B. Para este óleo o tolueno foi o solvente que foi mais eficiente em reduzir a viscosidade do óleo. O gás condensado apresentou um efeito muito semelhante ao querosene principalmente

nas primeiras concentrações analisadas (até 15% v/v), enquanto a aguarrás apresentou os menores valores de redução da viscosidade.



**Figura 53.** Efeito de diferentes solventes orgânicos sobre a redução da viscosidade dinâmica do óleo B.

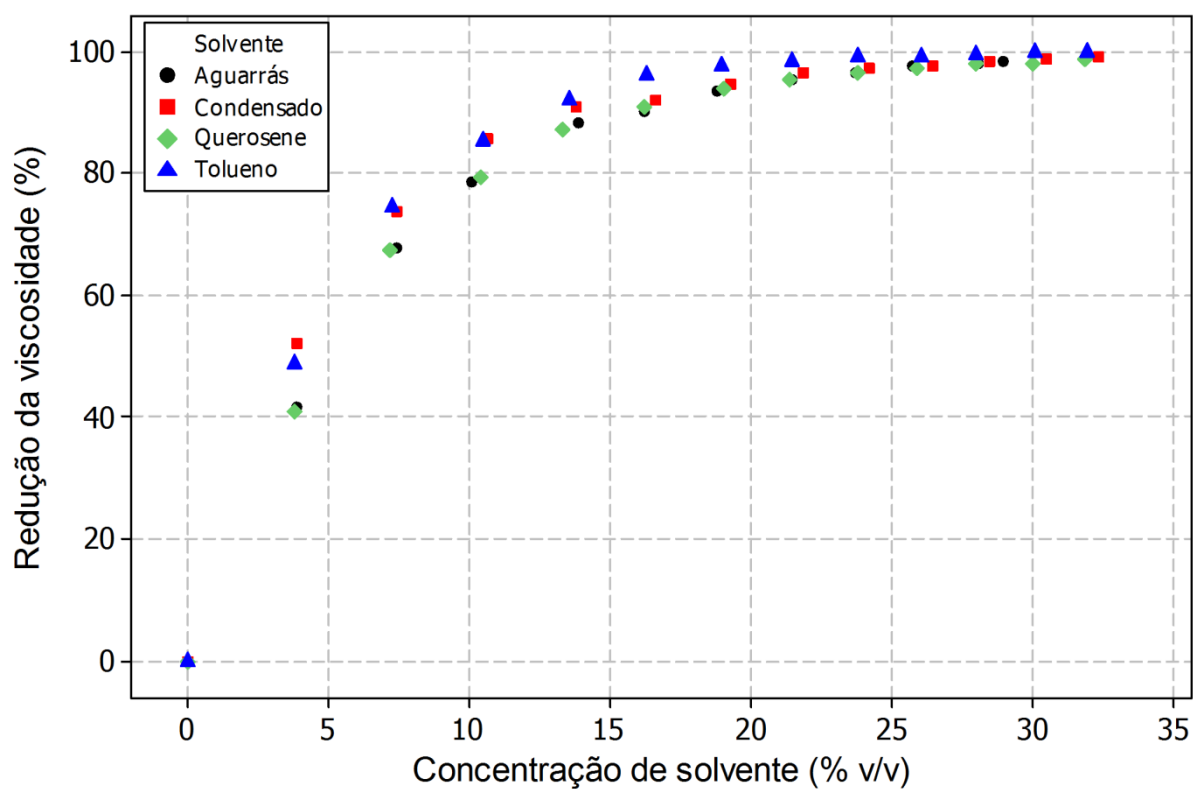
O efeito do gás condensado sobre a redução da viscosidade do óleo C (figura 54) foi muito semelhante ao efeito do tolueno, e esses dois solventes obtiveram as maiores eficiências de redução da viscosidade deste óleo se comparados ao querosene e a aguarrás.



**Figura 54.** Efeito de diferentes solventes orgânicos sobre a redução da viscosidade dinâmica do óleo C.

Os gás condensado e o tolueno também apresentaram uma maior capacidade de redução da viscosidade dinâmica do óleo D (figura 55) até a concentração de 15% v/v de solvente adicionado ao óleo. A partir dessa concentração os quatros solventes testados tiveram um comportamento muito parecido sobre a viscosidade dinâmica do óleo.





**Figura 55.** Efeito de diferentes solventes orgânicos sobre a redução da viscosidade dinâmica da amostra de óleo pesado D do óleo D.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho o comportamento da densidade, ponto de fluidez e viscosidade dinâmica das misturas de óleos pesados com gás condensado foi estudado com êxito, fornecendo informações valiosas sobre essas propriedades de escoamento destes óleos.

Todos os óleos apresentaram um decréscimo nos seus valores de densidade específica conforme gás condensado foi sendo adicionado. O óleo A foi o que apresentou menor taxa de decaimento (decreceu de forma mais lenta com a adição do condensado), enquanto os óleos B, C e D decaíram de forma mais rápida. Através do modelo construído foi possível observar os desvios do comportamento de mistura ideal para cada uma das amostras, sendo que o óleo A foi o que apresentou o comportamento mais próximo de mistura ideal.

O gás condensado foi eficiente no objetivo de reduzir os pontos de fluidez máximo e mínimo de todos os óleos analisados. Os óleos A e D foram os que apresentaram os valores mais altos de pontos de fluidez máximo (sem a adição de condensado), e maior variação no ponto de fluidez com o condensado, porém, o óleo D foi o que apresentou um decaimento mais rápido do ponto de fluidez máximo, sendo necessário apenas 10,7% v/v de condensado para reduzir um total de 19 °C no seu ponto de fluidez original.

O óleo D também foi o que apresentou o maior valor de ponto de fluidez mínimo e maior redução desse ponto de fluidez sob a adição de gás condensado, chegando a alcançar uma redução total de 21 °C no valor do ponto de fluidez mínimo com apenas 10,7% v/v do solvente.

Através do estudo da influência da temperatura sobre a viscosidade dinâmica das amostras de óleos pesados foi possível constatar que a elevação da temperatura em torno de 20 °C é capaz de reduzir a viscosidade destes óleos entre 70 e 77% do valor da sua viscosidade inicial.

Nas análises de viscosidade dinâmica a grande maioria das misturas preparadas apresentou um comportamento de fluido Newtoniano. Observou-se para os óleos A e B que em algumas concentrações ocorreu um aumento da viscosidade ao invés da esperada diminuição com o aumento da concentração de gás condensado.

Todos os óleos apresentaram uma notável diminuição nas suas viscosidades dinâmicas, alcançando níveis de redução de viscosidade que variaram entre 75 e 91% de redução da viscosidade com a concentração de 14% v/v de gás condensado. A partir desta concentração a viscosidade continua a diminuir, porém, de forma mais discreta. Então, a utilização de condensado acima dessa concentração pode significar gastos desnecessários de solvente para o transporte do óleo. Quando comparadas as amostras de óleo em uma mesma concentração, o óleo D foi o que apresentou os maiores percentuais de redução da viscosidade enquanto o óleo B foi o que apresentou os menores valores.

Quando comparado aos outros três solventes orgânicos testados, o gás condensado apresentou um comportamento muito semelhante ou do tolueno e juntos foram os solventes que tiveram as maiores capacidades de redução da viscosidade dos óleos estudados.

## 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDURAHMAN, N. H.; ROSLI, Y. M.; AZHARI, N. H.; HAYDER, B. A. Pipeline transportation of viscous crude as concentrated oil-in-water emulsions. *J. Pet. Sci. Eng.*, **90-91**, 139-144, 2012.
2. MARTÍNEZ-PALOU, R.; MOSQUEIRA, M. L.; ZAPATA-RENDÓN, B.; MARJUÁREZ, E.; BERNAL-HUICOCHEA, C.; CLAVEL-LÓPEZ, J. C.; ABURTO, J. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. *J. Pet. Sci. Eng.*, **75**, 274-282, 2011.
3. ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Portaria 9, de 21/01/2000. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=582#p>. Acessado em 12 de janeiro de 2015.
4. SHIGEMOTO, N.; AL-MAAMARI, R. S.; JIBRIL, B. Y.; HIRAYAMA, A. A study of the effect of gas condensate on the viscosity and storage stability of Omani heavy crude oil. *Energy Fuels*, **20**, 2504-2508, 2006.
5. RAJAGOPAL, K.; ROBAINA, A. A.; MORAES, G. F.; CORREIA, V. S. L. A. A viscosidade de óleos pesados com diluentes. In: 4º PDPETRO, 2007, Campinas – SP.
6. OLIVEIRA, R. C. G.; CARVALHO, C. H. M.; OLIVEIRA, M. C. K. Como aumentar a capacidade de transferência de petróleo em oleodutos. Bol. téc. PETROBRAS, abr./jun. 2000, Rio de Janeiro - RJ, **43** (2): 92-99.
7. SPEIGHT, J. G. Handbook of petroleum analysis. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002. 389 p.
8. MERIEM-BENZIANE, M.; ABDUL-WAHAB, S. A.; BENAICHA, M.; BELHADRI, M. Investigating the rheological properties of light crude oil and the characteristics of its emulsions in order to improve pipeline flow. *Fuel*, **95**, 97-107, 2012.

9. FAN, L.; HARRIS, B. W.; JAMALUDDIN, A.; KAMATH, J.; MOTT, R.; POPE, G. A.; SHANDRYGIN, A.; WHITSON, C. H. Understanding gas-condensate reservoirs. *Oilfield Rev.*, **17**, 14-27, Winter 2005/2006.
10. THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; FILHO, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. Fundamentos de engenharia de petróleo. 2ª Ed. Rio de Janeiro: *Interciência*, 2004. 271 p.
11. DEVOLD, H. Oil and gas production handbook: An introduction to oil and gas production. Oslo: ABB ATPA oil and gas, 2006. 82 p.
12. ASTM International. ASTM D4175-14. Standard Terminology Relating to Petroleum, Petroleum Products, and Lubricants. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2014.
13. Colour of crude oils. Imagem disponível em: [http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d4/Colour\\_of\\_crude\\_oils.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/d/d4/Colour_of_crude_oils.jpg). Acessado em 12 de dezembro de 2014.
14. Heavy Oil. Imagem disponível em: [http://www.jonesoil.ie/blog/wp-content/uploads/2013/04/Heavy\\_Oil.jpg](http://www.jonesoil.ie/blog/wp-content/uploads/2013/04/Heavy_Oil.jpg). Acessado em 12 de dezembro de 2014.
15. BEHRENBRUCH, P.; DEDIGMA, T. Classification and characterization of crude oils based on distillation properties. *J. Pet. Sci. Eng.*, **57**, 166-180, 2007.
16. FARAH, M. A. Petróleo e Derivados I: Caracterização do Petróleo e Seus Produtos. Rio de Janeiro: Curso de Formação em Engenharia de Processamento de Petróleo. UERJ/PETROBRAS, 2006.
17. OLIVEIRA, G. E. **Comportamento de Fases de Parafinas, Asfaltenos e Ácidos Naftênicos de Petróleo e Influência de Aditivos Poliméricos.** Tese de

Doutorado. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006. 211 p.

18. MULLINS, O. C. The Asphaltenes. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **4**, 393-418, 2011.

19. MANSOORI, G. A. A unified perspective on the phase behavior of petroleum fluids. *Int. J. Oil, Gas Coal Technol.*, **2**, 141-167, 2009.

20. SAD, C. M. S. **Desenvolvimento de metodologia de extração de cloretos em petróleos por aplicação indireta de ultrassom**. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013. 106 p.

21. Trevisan, O. V.; Lisboa, A. C.; França, F. A.; Trindade, V. Oil production in Offshore fields, an overview of the Brazilian technology development program. In: World Heavy Oil Conference, 2006, Beijing - China. Paper 437.

22. YANG, F.; LI, C.; YANG, S.; ZHANG, Q.; XU, J. Effect of dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA) and lauric amine (LA) on the associating state and rheology of heavy oils. *J. Pet. Sci. Eng.*, **124**, 19-26, 2014.

23. SHOKRLU, Y. H.; BABADAGLI, T. Viscosity reduction of heavy oil/bitumen using micro- and nano-metal particles during aqueous and non-aqueous thermal applications. *J. Pet. Sci. Eng.*, **119**, 210-220, 2014.

24. BARRUFET, M. A.; SETIADARMA, A. Experimental viscosities of heavy oil mixtures up to 450 k and high pressures using a mercury capillary viscometer. *J. Pet. Sci. Eng.*, **40**, 17-26, 2003.

25. FAN, C.; ZAN, C.; ZHANG, Q.; MA, D.; CHU, Y.; JIANG, H.; SHI, L.; WEI, F. The oxidation of heavy oil: Thermogravimetric analysis and non-isothermal kinetics using the distributed activation energy model. *Fuel Process. Technol.*, **119**, 146-150, 2014.

26. ASHRAFIZADEH, S. N.; MOTAEE, E.; HOSHYARGAR, V. Emulsification of heavy crude oil in water by natural surfactants. *J. Pet. Sci. Eng.*, **86-87**, 137-143, 2012.
27. ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Boletim da produção de petróleo e gás natural. Superintendência de desenvolvimento e produção – SDP. Outubro, 2014.
28. SILVA, S. L.; SILVA, A. M.S.; RIBEIRO, J. C.; MARTINS, F. G.; SILVA, F. A.; SILVA, C. M. Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: A review. *Anal. Chim. Acta*, **707**, 18-37, 2011.
29. ALBOUDWAREJ, H. Highlighting Heavy Oil. *Oilfield Rev.*, **17**, 34-53, Summer 2006.
30. CHOUDHARY, T. V.; PARROT, S.; JOHNSON, B. Understanding the hydrodenitrogenation chemistry of heavy oils. *Catal. Commun.*, **9**, 1853-1857, 2008.
31. KELESOGLU, S.; PETTERSEN, B. H.; SJOBLOM, J. Flow properties of water-in-North sea heavy crude oil emulsions. *J. Pet. Sci. Eng.*, **100**, 14-23, 2012.
32. KRALOVA, I.; SJOBLOM, J.; OYE, G.; SIMON, S.; GRIMES, B. A.; PASO, K. Heavy crude oils/particle stabilized emulsions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **169**, 106-127, 2011.
33. CARRILO, J. A.; CORREDOR, L. M. Upgrading of heavy crude oils: Castilla. *Fuel Process. Technol.*, **109**, 156-162, 2013.
34. GHANNAM, M. T.; HASAN, S. W.; ABU-JDAYIL, B.; ESMAIL, N. Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability. *J. Pet. Sci. Eng.*, **81**, 122-128, 2012.

35. CHENG, L.; DURAN, M. A. Logistics for world-wide crude oil transportation using discrete event simulation and optimal control. *Comput. Chem. Eng.*, **28**, 897-911, 2004.
36. ZAKI, N. N. Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **125**, 19-25, 1997.
37. RANA, M. S.; SÁMANO, V.; ANCHEYTA, J.; DIAZ, J. A. I. A review of recent advances on process Technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*, **86**, 1216-1231, 2007.
38. AL-ROOMI, Y.; GEORGE, R.; ELGIBALY, A.; ELKAMEL, A. Use of a novel surfactant for improving the transportability/transportation of heavy/viscous crude oils. *J. Pet. Sci. Eng.*, **42**, 235-243, 2004.
39. TAO, R.; TANG, H. Reducing viscosity of paraffin base crude oil with electric field for oil production and transportation. *Fuel*, **118**, 69-72, 2014.
40. MARSDEN, S. S.; ISHIMOTO, K.; CEHN, L. Slurries and emulsions of waxy and heavy crude oils for pipeline transportation of crude oil. *Colloids Surf.*, **29**, 133-146, 1988.
41. ALOMAIR, O.; ELSHARKAWY, A.; ALKANDARI, H. A viscosity prediction model for Kuwaiti heavy crude oils at elevated temperatures. *J. Pet. Sci. Eng.*, **120**, 102-110, 2014.
42. SCHRAMM, G. Reologia e reometria: Fundamentos teóricos e práticos. 2ª edição. São Paulo: Artliber Editora, 2006. 232 p.
43. FOX, R. W.; McDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. Introdução à mecânica dos fluidos. 8ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 871 p.



44. POST, S. Mecânica dos fluidos aplicada e computacional. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 402 p.
45. FILHO, W. B. Fenômenos de transporte para engenharia. 2ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2014. 342 p.
46. LIVI, C. P. Fundamentos de fenômenos de transporte: Um texto para cursos básicos. Rio de Janeiro: LTC, 2004. 206 p.
47. TAO, R.; DU, E.; TANG, H.; XU, X. Neutron scattering studies of crude oil viscosity reduction with electric field. *Fuel*, **134**, 493-498, 2014.
48. OLIVEIRA, M. F. D. **Análise da aplicação de um sistema de bombeamento multifásico submarino na produção de petróleo**. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em engenharia mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.
49. ARAUJO, C. B. K. A. S. **Estudo do equilíbrio de fases do sistema CO<sub>2</sub>/óleo marlim**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
50. BARILLAS, J. L. M. **Estudo do processo de drenagem gravitacional de óleo com injeção contínua de vapor em poços horizontais**. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em engenharia química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.
51. QUISPE, C. K. Testes de pressão em reservatórios de gás. Universidade Estadual de Campinas. Disponível em: [http://pitagoras.unicamp.br/~teleduc/cursos/diretorio/tmp/2633/portfolio/item/143/Testes%20de%20Gas\\_Seminario.pdf](http://pitagoras.unicamp.br/~teleduc/cursos/diretorio/tmp/2633/portfolio/item/143/Testes%20de%20Gas_Seminario.pdf). Acessado em 17 de Janeiro de 2015.
52. GUITERAS, O. H. J. **Metodologia de análise global para o desenvolvimento de um campo de gás natural**. Dissertação de mestrado. Programa de pós

graduação em engenharia mecânica da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003.

53. ASTM Standard D 5854. Standard Practice for Mixing and Handling of Liquid of Petroleum and petroleum products. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2002 (reapproved 2005).

54. ASTM International. ASTM D4377, Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2000 (reapproved 2011).

55. Barbosa, L. L.; Sad, C. M. S.; Morgan, V. G; Santos, M. F. P; Castro, E. V. R. Time-domain proton nuclear magnetic resonance and chemometrics for identification and classification of Brazilian petroleum. *Energy Fuels*, **27**, 6560–6566, 2013.

56. Perini, N.; Prado, A. R.; Sad, C. M. S.; Castro, E. V. R.; Freitas, M. B. J. G. Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion. *Fuel*, **91**, 224–228, 2011.

57. ASTM International. ASTM D4377, Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2000 (reapproved 2011).

58. International Organization for Standardization (ISO). ISO12185:1996, Crude Petroleum and Petroleum Products-Determination of Density-Oscillating U-tube Method; ISO: Geneva, Switzerland, 1996.

59. ASTM International. ASTM D1250, Standard Guide for Petroleum Measurement Tables; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2008.

60. ASTM International. ASTM D664, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2011.

61. ASTM International. ASTM D4294, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2008.
62. ASTM International. ASTM D2549, Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2012.
63. ASTM International. ASTM D5853, Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2011.
64. ASTM International. ASTM D97-08. Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2008.